PUBLICATIONS DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

COLLECTION DES THÈSES DE LA FACULTÉ DES SCIENCES

PHYSIQUE

PREMIÈRE THÈSE

Etude de l'oxydation et de la nitruration du calcium massif

DEUXIÈME THÈSE

Revêtements protecteurs pour le niobium

Présentées à la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy
pour obtenir le grade de Docteur ès-Sciences Physiques
par **Roland STREIFF**
Licencié ès-Sciences Physiques
Assistant à la Faculté des Sciences
soutenues le 29 avril 1967
devant la Commission d'Examen

JURY :

M. **J. AUBRY,** Président
M. **J. BENARD** } Invités
M. **P. HAGENMULLER** }
M. **R. FAIVRE** } Examinateurs
M. **A. HEROLD** }

1967

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555003_0014

PUBLICATIONS DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

COLLECTION DES THÈSES DE LA FACULTÉ DES SCIENCES

PHYSIQUE

PREMIÈRE THÈSE

Etude de l'oxydation et de la nitruration du calcium massif

DEUXIÈME THÈSE

Revêtements protecteurs pour le niobium

Présentées à la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy
pour obtenir le grade de Docteur ès-Sciences Physiques
par **Roland STREIFF**
Licencié ès-Sciences Physiques
Assistant à la Faculté des Sciences
soutenues le 29 avril 1967
devant la Commission d'Examen

JURY :

M. **J. AUBRY,** Président
M. **J. BENARD** } Invités
M. **P. HAGENMULLER** }
M. **R. FAIVRE** } Examinateurs
M. **A. HEROLD** }

1967

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE DE NANCY - FACULTE DES SCIENCES

Doyen : M. AUBRY
Assesseur : M. GAY

Doyens honoraires : MM. CORNUBERT - DELSARTE - ROUBAULT.

Professeurs honoraires : MM. RAYBAUD - LAFFITTE - LERAY - JULY - LAPORTE - DUBREUIL - EICHHORN - GODEMENT - L. SCHWARTZ - DIEUDONNE - DE MALLEMANN - LONGCHAMBON - LETORT - DODE - GAUTHIER - GOUDET - OLMER - CORNUBERT - CHAPELLE - GUERIN - WAHL.

Maîtres de conférences honoraires : MM. LIEHNART - PIERRET.

Professeurs

MM.	DELSARTE	Analyse Supérieure		MANGENOT	Botanique
	ROUBAULT	Géologie		GAYET	Physiologie
	CAPELLE	Mécanique Rationelle		BONVALET	Mécanique appliquée
	VEILLIET	Biologie Animale		HADNI	Physique
	BARRIOL	Chimie Théorique	*	BASTICK	Chimie
	BIZETTE	Physique		DUCHAUFOUR	Pédologie
	GUILLIEN	Electronique		GARNIER	Agronomie
	GIBERT	Chimie Physique		NEEL	Chimie organique industrielle
	LEGRAS	Mécanique Rationnelle			
	BOLFA	Minéralogie et Cristallographie		BERNARD	Géologie appliquée
			*	CHAMPIER	Physique
	NICLAUSE	Chimie	*	GAY	Chimie biologique
	FAIVRE	Physique appliquée		STEPHAN	Zoologie
	AUBRY	Chimie Minérale	*	CONDE	Zoologie
	COPPENS	Radiogéologie	*	WERNER	Botanique
	DUVAL	Chimie		EYMARD	Calcul différenciel et intégral
	FRULHING	Physique		LEVISALLES	Chimie Organique
	HILLY	Géologie	Mme	HERVE	Méthodes Mathématiques de la Physique
	LE GOFF	Génie Chimique			
	SUHNER	Physique Expérimentale	*	GOSSE	Mécanique Physique
				FELDEN	Physique
	CHAPON	Chimie Biologique	*	DAVOINE	Physique (ENSMIM)
	HEROLD	Chimie Minérale Industrielle		N	Chimie Biologique
	SCHWARTZ B.	Exploitation Minière			
*	MALAPRADE	Chimie			

ANNEE SCOLAIRE 1966-1967

Maîtres de conférences

Mme	BASTICK	Chimie M.P.C. (Epinal)
MM.	GUDEFIN	Physique
	ROCCI	Géologie
	VUILLAUME	Psychophysiologie

* Professeur titulaire à titre personnel.

	FRENTZ	Biologie Animale
	HORN	Physique Propédeutique
	LAFON	Physique (I.S.I.N.)
	MARI	Chimie (I.S.I.N.)
	AUROUZE	Géologie
	DEVIOT	Physique du solide
	FLECHON	Physique M.P.C.
Mle	HUET	Mathématiques S.P.C.N. (en disponibilité)
	VIGNES	Métallurgie
	BALESDENT	Thermodynamique chimique appliquée
	BLAZY	Minéralogie appliquée (E.N.S.G.)
	JANOT	Physique M.P.C. (Epinal)
	JACQUIN	Pédologie et chimie agricole
	MAINARD	Physique M. G.P.
	CACHAN	Entomologie appliquée (E.N.S.A.)
	MARTIN	Chimie M.P.C.)
	PAULMIER	Mécanique expérimentale
	PROTAS	Minéralogie
	COURTILLOT	Mécanique des Fluides
	JOZEFOWICZ	Physico-chimie
	JURAIN	Géologie (S.P.C.N.)
	RIVAIL	Chimie appliquée (C.U.C.E.S.)
	VILLERMAUX	Génie Chimique
	METCHE	Biochimie appliquée (Brasserie)

N . . .	Probabilités et statistiques
N . . .	Mécanique (I.S.I.N.)
N . . .	Mathématiques
N . . .	Mathématiques M.P.C.
N . . .	Mathématiques S.P.C.N.
N . . .	Mathématiques appliquées
N . . .	Mécanique des fluides (I.S.I.N.)
N . . .	Physiologie animale
N . . .	Mathématiques M.P.

A Monsieur le Professeur J. AUBRY

Doyen de la Faculté des Sciences de NANCY

A MES PARENTS

A MA FEMME

A MA FILLE

Je prie Monsieur le Professeur Jacques AUBRY, Doyen de la Faculté des Sciences de Nancy, de bien vouloir trouver ici l'expression de ma très profonde reconnaissance pour l'intérêt qu'il me manifesta et les précieux conseils qu'il ne cessa de me prodiguer au cours de ce travail, dont il assura la direction. Je ne pourrai oublier qu'il m'apprit, aux heures où pointait le découragement, que la Science est aussi patience, et qu'il me donna le désir de ne point séparer la Recherche de l'Enseignement qui fut ma formation première.

Je remercie très vivement Messieurs Jacques BENARD, Président de la Société Chimique de France, Directeur de l'Ecole Supérieure de Chimie de Paris, et Paul HAGENMULLER, Professeur à la Faculté des Sciences de Bordeaux, de m'avoir fait l'honneur d'examiner mon travail et de participer à mon jury de thèse.

Je suis particulièrement reconnaissant à Monsieur le Professeur René FAIVRE de l'aide qu'il m'apporta en m'ouvrant largement les portes de son laboratoire, et de m'avoir proposé le sujet de ma seconde thèse.

Je remercie également Monsieur le Professeur Albert HEROLD pour l'amabilité avec laquelle il accepta de figurer dans mon jury.

Il m'est agréable de me souvenir ici de tous mes camarades, en particulier de mes aînés, Charles GLEITZER, qui a guidé mes premiers pas au Laboratoire, et Bernard ROQUES qui s'est beaucoup intéressé à mon travail. Enfin je ne saurais oublier l'aide efficace de tous les collaborateurs techniques du Laboratoire.

INTRODUCTION

Si l'on ne considère que l'équation globale, les réactions gaz-métal, et en particulier les réactions d'oxydation des métaux, peuvent sembler être parmi les réactions chimiques les plus simples. Cependant, il est à remarquer que le produit formé est le plus souvent solide, séparant les deux protagonistes de la réaction,de sorte que,pour qu'elle se poursuive, l'un au moins de ceux-ci doit diffuser vers l'autre à travers la couche formée. Dans ce cas l'avancement de la réaction n'est plus seulement régi par la réaction chimique, mais par le processus de diffusion des réactifs et les réactions aux interfaces. Il faut alors envisager les étapes suivantes dont l'une sera la plus lente,et imposera sa vitesse à la réaction :

- adsorption du gaz à la surface de l'oxyde
- diffusion ou transport de cations, anions ou électrons à travers la couche de croissance
- réactions chimiques aux interfaces.

L'étude quantitative de l'oxydation des métaux repose donc essentiellement sur l'examen de la cinétique de la réaction,que complètent les observations plus qualitatives relatives à la structure réelle des oxydes (porosité, défauts cristallins etc...) Depuis les premiers travaux effectués dans ce domaine par Tammann(1) et Pilling et Bedworth (2) un nombre

considérable d'études a permis de mettre en évidence plusieurs lois cinétiques (3) qui ont fait l'objet de nombreux essais d'interprétation théorique. Plusieurs domaines de croissance de l'oxyde ont ainsi été définis : germination, films minces et très minces, et couches épaisses.

Dans le domaine des films minces et très minces, Mott (4), Evans (5), Uhlig (6) et Hoar (7) se sont consacrés plus spécialement à l'établissement de mécanismes théoriques pour les croissances de forme logarithmique directe et inverse. Mott et Cabrera (8) puis Hauffe (3) et Ilschner (9) et plus récemment Gulbransen (10) et Hurlen (11) s'appuyant sur la théorie générale des vitesses absolues de réaction d'Eyring (12), ont essayé d'interpréter à l'aide d'une même théorie toutes les lois cinétiques observées pour les films minces c'est-à-dire logarithmiques, cubiques et paraboliques.

La croissance des couches épaisses est représentée plus simplement par les lois paraboliques et linéaires. Wagner (13) a donné pour les premières un modèle admettant un transport de matière sous forme ionique et électronique dans la couche d'oxyde, transport s'effectuant par diffusion sous l'influence d'un gradient de concentration dû à une variation de composition de l'oxyde de l'interface métal-oxyde à l'interface oxyde-oxygène.

Le mécanisme de cette diffusion fait intervenir les hypothèses de Frenkel (14), Wagner et Schottky (15) sur les défauts de réseau des cristaux ioniques, étendues par Wagner (16) et Hauffe (17) aux oxydes semi-conducteurs.

La loi linéaire s'appliquerait d'après Pilling et Bedworth (2) à des oxydations excluant toute protection du métal par une couche compacte de composé, c'est-à-dire dans le cas de la formation d'un oxyde volatil ou poreux tel que le volume de l'oxyde formé soit inférieur à celui

de métal consommé. Ces auteurs ont défini un coefficient d'expansion de l'oxyde qui est le rapport de ces deux volumes, et dont la valeur permettrait de prévoir la cinétique de la réaction. Mais, il est apparu très rapidement (18) que les lois observées expérimentalement diffèrent souvent de celles prévues par cette règle.

Ainsi les métaux tels que le niobium (19) le tantale (20) ou l'uranium (21), dont les oxydes ont des coefficients bien supérieurs à l'unité, s'oxydent linéairement à certaines températures, alors que l'oxyde de magnésium à coefficient inférieur à l'unité, peut être protecteur (22).

Ces règles de Pilling et Bedworth ont néanmoins été étendues à la plupart des systèmes métal-gaz (23), et en particulier aux nitrurations des métaux. Cela se justifie d'autant plus pour les nitrures ioniques (comme Ca_3N_2) (24), qu'on peut leur appliquer les hypothèses structurales de Wagner relatives aux oxydes.

Si les réactions d'oxydation et de nitruration des métaux qui viennent d'être évoquées ont fait l'objet d'un nombre impressionnant de travaux, la réaction de ces mêmes métaux avec l'air n'a été que rarement étudiée. Dans ce cas l'azote a été considéré le plus souvent comme diluant de l'oxygène (25-26). L'étude d'un système complexe pour lequel les réactions d'oxydation et de nitruration du métal, ainsi que l'oxydation du nitrure, sont possibles simultanément, n'est généralement pas abordée.

Le calcium offrant cette possibilité, il a paru intéressant d'entreprendre l'étude des réactions du calcium avec l'oxygène, l'azote et l'air. Un examen approfondi de l'oxydation et de la nitruration s'est révélé indispensable car les travaux antérieurs consacrés à ces réactions sont loin d'être complets et concordants, donc définitifs. Enfin pour mieux comprendre, et préciser les mécanismes de l'oxyda-

tion du calcium par l'air, la présente étude a examiné ses réactions avec des mélanges oxygène-azote à concentrations respectives variables.

METHODES D'ETUDES

Nous avons vu que l'étude quantitative d'une réaction métal-gaz comprend principalement la mesure de l'avancement de la réaction, c'est-à-dire de la croissance de la couche solide formée ou de la consommation de métal dans le cas d'un composé volatil. Cette étude est complétée par l'examen des produits de réaction par radiocristallographie et microscopie optique et électronique , ces dernières techniques apportant des renseignements relatifs à la structure cristalline et à la morphologie des couches formées.

1 - APPAREILLAGE

Principe des mesures cinétiques

Parmi les nombreuses techniques expérimentales permettant de suivre la croissance de la couche d'oxyde au cours de l'oxydation nous avons choisi la thermogravimétrie continue. Nous avons utilisé pour cela une microbalance à ressort de silice du type Mac Bain (27).

Une telle microbalance, si elle n'autorise que de faibles charges possède, par contre, une grande fidélité , et une sensibilité qui rejoint celle des méthodes dites manométriques (28),souvent préconisées pour suivre les faibles vitesses d'oxydation. De plus, elle s'est imposée dans notre étude de préférence à ces dernières par la possibilité de faire subir à l'échantillon un traitement thermique "in situ"

sans risquer de perturber les mesures ultérieures. Ainsi nous avons,dans certaines expériences,sublimé par chauffage sous vide du calcium qui se déposait sur les parties froides du tube laboratoire. Dans un appareil manométrique ce film aurait absorbé de l'oxygène en même temps que l'échantillon étudié, et aurait faussé les mesures.

L'allongement du ressort de quartz est suivi en continu à l'aide d'un capteur de déplacement à photodiodes "Sefram-St-Gobain".

La sensibilité de la balance ainsi équipée est de 2.10^{-5} g. pour une charge de 1500 mg.

2 - PRODUITS UTILISES

2.1. Calcium

L'aptitude réactionnelle de tous les métaux,et plus particulièrement des métaux réactifs comme le calcium, peut se trouver modifiée dans une large mesure par la présence d'impuretés.Ceci explique certaines divergences que l'on peut relever dans la littérature au sujet du comportement du calcium à l'égard de différents réactifs. Nous avons donc utilisé du calcium de haute pureté dit de "qualité Nucléaire" fourni par la Société Electrométallurgique du Planet.

Ce calcium est préparé par réduction sous vide de la chaux par l'aluminium. Le métal de réduction est ensuite purifié par sublimation sous vide poussé suivant le procédé Chaudron Herenguel (29)qui comporte une prédisdillation au-dessous de 800°C sous une pression de quelques centimètres de mercure dans le but d'éliminer les métaux alcalins, suivie de la distillation proprement dite. Le calcium purifié ne renferme plus en moyenne que 1600 ppm d'impuretés dont la principale est le magnésium (1500 ppm).

2.2. Oxygène et mélanges azote-oxygène

L'oxygène provient de la distillation de l'air liquide et a une pureté de 99,95 %.

Il est soigneusement désséché avant stockage et utilisation par passage successivement sur du perchlorate de magnésium, de l'anhydride phosphorique et un piège à mélange cryogénique acétone-glace carbonique.

Les mélanges oxygène-azote sont desséchés d'une manière identique.

Le débit du flux gazeux est maintenu constant à environ 2 l/h au cours des essais en régime dynamique.

2.3. Azote

L'azote provient soit de la distillation de l'air liquide soit de la décomposition thermique de l'azoture de sodium.

L'azote industriel est desséché comme l'oxygène après passage sur de la tournure de cuivre à 450°C dans le but d'éliminer l'oxygène qu'il renferme. Mais ce procédé se révèle insuffisant pour éliminer les ultimes traces d'oxygène.

La décomposition de l'azoture de sodium fournit par contre un azote très pur. Elle a lieu suivant

$$2\ N_3Na \longrightarrow 2\ Na + 3N_2$$

avec la réaction secondaire de moindre importance relative

$$3\ N_3Na \longrightarrow Na_3N + 4N_2$$

Le générateur d'azote est simple. Il comprend un tube de décomposition renfermant l'azoture, relié aux ballons de stockage par l'intermédiaire d'un piège garni de laine de quartz dont le rôle est d'arrêter les vapeurs de sodium.

Un manomètre placé entre le générateur et les ballons permet de connaître la pression d'azote dans ceux-ci. Enfin l'ensemble est relié à un appareil à vide.

L'azoture de sodium est soigneusement desséché par passage à l'étuve, puis par chauffage sous vide poussé à une température légèrement inférieure à la température de décomposition. Cette opération doit être effectuée très soigneusement pour éviter l'hydrolyse par les traces d'eau non éliminées du nitrure de sodium formé, donnant naissance à de l'ammoniac.

La décomposition est amorcée par chauffage au bec Bunsen. Elle commence à 275°C (30).

Toute purification ultérieure de l'azote ainsi obtenu est absolument superflue.

3 - CONDUITE DES ESSAIS CINETIQUES

Nous verrons dans notre étude que la préparation des échantillons, et leur état de surface avant oxydation ont une influence considérable sur les cinétiques des réactions étudiées, et qu'on peut leur imputer la plupart des divergences entre les résultats des travaux précédents , aussi avons-nous soigneusement déterminé les conditions de préparation des surfaces métalliques.

3.1. Préparation des échantillons

Les échantillons utilisés sont de petits cylindres de 30 mm de longueur et de 5 mm de diamètre, tournés par nos soins à partir de parallélépipèdes taillés dans un lingot de calcium bisublimé et refondu sous argon. Ils sont tournés puis polis un à un avant chaque expérience afin d'avoir à chaque fois une surface fraîchement dénudée.

La surface des échantillons subit un polissage

au papier abrasif à base d'émeri ou de carbure de silicium. Ce polissage est effectué très rapidement à l'air, à une vitesse d'environ 360 tours/minute. Une étude préliminaire nous ayant montré que les résultats obtenus étaient identiques pour des échantillons polis à l'air ou dans l'atmosphère d'argon parfaitement sec et désoxygéné d'une boîte à gant, nous avons adopté le polissage à l'air. Ces opérations sont toujours effectuées à sec. Nous avons proscrit tout polissage sous liquide tel que heptane ou toluène, ainsi que le rinçage ultérieur dans l'éther de pétrole ou le benzène, décrits par certains auteurs, et communément admis dans la marche à suivre de la préparation des échantillons au cours d'une étude d'oxydation. Nous avons en effet constaté que ces solvants ternissent la surface métallique au cours de l'opération parce qu'ils renferment des traces d'eau, ou parce qu'ils réagissent eux-mêmes avec le calcium (tétrachlorure de carbone).

Les échantillons ainsi obtenus sont brillants et gardent leur éclat très longtemps sous oxygène sec (figure 1).

Après polissage ces échantillons sont suspendus dans la thermobalance sous une pression d'environ 10^{-5} mm de mercure, puis portés à la température de l'expérience soit par mise en place rapide autour du tube laboratoire du four réglé à la température choisie, soit après un traitement de recuit entraînant la sublimation de la couche superficielle de métal. Dans le premier cas, l'équilibre de température s'établit après 3 à 4 minutes environ après la mise en place du four et l'admission simultanée du gaz. Dans le second, l'échantillon subit d'abord un recuit de 2 heures à une température voisine de 480°C, c'est-à-dire supérieure à celle de la transformation allotropique du calcium, puis un traitement de sublimation à la température de l'expérience. L'échantillon est donc à la température choisie dès l'admission du gaz. La sublimation du métal est rendue possible par la forte tension de vapeur du calcium aux températures où nous travaillons (10^{-2} mm de mer-

cure environ à 600°C) (32)

Le respect de ces conditions de préparation des échantillons et de mise en oeuvre de l'expérience ont permis d'obtenir des résultats reproductibles.

3.2. Existence d'un film de préoxydation

Au cours de la mise en température et du recuit sous vide poussé, la surface de l'échantillon se recouvre d'un film gris terne que nous nommons "film de préoxydation", et dont l'existence influence considérablement les cinétiques de réaction du calcium aussi bien avec l'oxygène qu'avec l'azote ou l'air.

Il est bien connu que les métaux se recouvrent dès la température ambiante d'un film très mince d'oxygène chimisorbé ou d'oxyde de quelques dizaines à quelques centaines d'Angströms d'épaisseur. Mais dans le cas de métaux très réactifs, comme le magnésium et le calcium, ce film peut être plus épais (22). Sa formation et son épaisseur sont fonction d'autre part du polissage abrasif que subit la surface du métal. Ainsi, un échantillon poli sur une moitié seulement montre après recuit à 480°C sous vide une plage grise correspondant à la partie polie et une plage à peine ternie. (Fig. 1). Ceci est dû au fait que le polissage abrasif perturbe fortement la couche superficielle du métal. Comme l'ont montré Chaudron et coll (33), il se forme un derme écrouï dont la réactivité est très grande, et qui provoque une chimisorbtion plus importante d'oxygène.

Le traitement de recuit sous vide de l'échantillon a pour effet d'éliminer l'écrouissage de la surface, et de détruire le film de préoxydation par sublimation de la couche superficielle de métal. Les résultats obtenus sur des échantillons non polis, c'est-à-dire recouverts d'un film d'épaisseur plus faible sont peu reproductibles, et ne permettent pas une étude quantitative.

L'OXYDATION

Les travaux relatifs à l'oxydation du calcium sont relativement peu nombreux et nous pouvons brièvement en rappeler les principaux résultats. Nous constaterons que ceux-ci sont contradictoires. D'autre part ces études ne tiennent pas compte de l'influence de la préparation des échantillons, et sont limitées à des domaines très restreints de température et de pression. Comparée à l'abondante littérature consacrée à l'oxydation du magnésium qui présente des propriétés comparables, cette absence d'étude approfondie peut paraître surprenante. Mais il faut bien remarquer que le calcium de par sa grande réactivité avec les traces d'humidité est d'une manipulation délicate, et ne se prête que difficilement aux tests métallographiques habituellement pratiqués. Ainsi aucune étude métallographique, même sommaire, n'a été effectuée jusqu'ici, et les résultats antérieurs concernent uniquement la cinétique de la réaction.

Les premiers, Pilling et Bedworth (2) s'intéressèrent à l'oxydation du calcium en vue d'apporter des exemples justifiant leurs hypothèses. Ils trouvèrent effectivement une loi linéaire se prolongeant pendant plusieurs dizaines d'heures, mais suivie d'une brusque augmentation de la vitesse, puis un second régime linéaire bien plus rapide. Nous verrons que ceci n'est pas sans rappeler les résultats obtenus pour l'oxydation du magnésium par Léontis et Rhines (34), et ne peut être uniquement attribué à une brusque élévation de la température. Il est à remarquer aussi que ces auteurs signalèrent l'inflammation du calcium à 550°C, température qui limite le domaine

d'étude des travaux ultérieurs, mais qui est bien trop faible comme l'ont montré nos expériences, faites sur des échantillons plus purs.

Par la suite, Cubicciotti (35)mit en évidence entre 300 et 500°C une période initiale parabolique pouvant atteindre deux heures, suivie d'un régime linéaire lent, et proposa l'existence d'une couche d'oxyde compact pour expliquer ses résultats. Chandrasekharaiah (36), par contre, observa aux mêmes températures une cinétique exponentielle pour la réaction, et l'attribua à un mécanisme d'oxydation catalytique. Gregg et Jepson (37) enfin obtinrent des résultats sans reproductibilité satisfaisante, et ne permettant de définir aucune loi.

Nous avons repris cette étude d'une manière plus systématique par l'examen des paramètres susceptibles d'influencer la réaction, et d'apporter des éléments permettant d'en préciser le mécanisme.

Il est apparu que le traitement de la surface métallique avant oxydation avait une influence considérable sur la cinétique de celle-ci. Les contradictions des résultats des travaux antérieurs ontpu être attribuées à cette influence.

1 - RESULTATS EXPERIMENTAUX

1.1. Influence du traitement de la surface sur la cinétique de la réaction et la morphologie des couches d'oxyde formées

Les échantillons subissent avant oxydation l'un des traitements suivants :

1 - Polissage mécanique aux papiers abrasifs à base de carbure de silicium de granulométrie 0 et 00

2 - Polissage mécanique aux papiers abrasifs à base d'émeri de granulométrie 400, 500 et 600

3 - Polissage abrasif au carbure de silicium comme pour 1 suivi de la sublimation sous vide d'une couche superficielle de métal.

4 - Polissage abrasif à l'émeri comme pour 2 suivi de la sublimation.

- Echantillons polis par abrasion (traitements 1 et 2)

Les isothermes de gain de masse relatives aux échantillons oxydés après polissage au carbure de silicium sont rassemblés dans la figure 8. Nous constatons que si l'oxydation suit effectivement un régime linéaire, celui-ci ne débute pas à l'instant initial.

Un examen plus détaillé de la période initiale de la réaction (fig.9) montre que la vitesse d'oxydation décroît d'abord en fonction du temps. Cette première étape, de courte durée, est suivie d'une période intermédiaire au cours de laquelle la réaction s'accélère jusqu'à atteindre la vitesse constante finale.

Pour les échantillons oxydés après polissage à l'émeri, l'allure générale des isothermes de gain de masse est la même (courbes B et C de la figure 10). Cependant, il est à remarquer que la période initiale est plus longue. La vitesse linéaire finale est dans ce cas, et à une même température, identique à celle de l'oxydation d'échantillons polis au carbure de silicium.

L'examen des échantillons oxydés nous montre que ceux-ci sont recouverts d'une couche sombre compacte et très adhérente au métal, sur laquelle se développent des pustules

d'oxyde blanc très friable (fig.3). Ces germes de croissance se développent préférentiellement le long des irrégularités telles que rayures de polissage subsistant à la surface de l'échantillon (fig.5), et leur nombre croît avec la température (fig.3). Cependant, sur une surface traitée par polissage à l'émeri, il est plus faible que sur une surface polie au carbure de silicium après un même traitement d'oxydation (fig.2)

A cette oxydation superficielle se superpose l'attaque de la masse du métal, et celle-ci se propage à partir des arêtes vives de l'échantillon (fig.2 et 3).

Enfin, il est à noter qu'une observation au microscope électronique des germes superficiels d'oxyde blanc nous a montré l'existence dans ceux-ci de cristaux cubiques idiomorphes de CaO (fig.7). Ceci permet d'envisager une participation locale d'une réaction entre le métal sublimé et l'oxygène. De tels cristaux idiomorphes d'oxyde avaient déjà été observés dans les couches formées au cours de l'oxydation de plaquettes de magnésium aux températures élevées par Léontis et Rhines (34)

- Echantillons polis puis sublimés (traitement 3 et 4)

Les résultats relatifs aux échantillons polis mécaniquement au papier abrasif, mais oxydés seulement après un traitement thermique sous vide provoquant la sublimation d'une couche superficielle de métal, se distinguent essentiellement des précédents par une attaque plus uniforme de la surface, et une résistance plus grande à l'oxydation.

Cette technique de recuit sous vide avec sublimation de métal a été utilisée pour le magnésium par Gregg et Jepson (32), Mikhaël et Gouda (33), et plus récemment par Belin (39), qui a montré par une étude micrographique la rupture du film de préoxydation, et l'altération de la surface qui en résulte. Ces auteurs cependant avaient déterminé d'une manière

empirique la durée du traitement, la quantité de métal sublimé n'étant pas mesurée. Pour notre part, grâce à l'emploi de la thermobalance de type Mac Bain nous avons effectué ce traitement thermique "in situ" et suivi la perte de métal. Une quantité optimum de métal sublimé (1,5 mg/cm^2 c'est-à-dire environ 10 d'épaisseur) a ainsi pu être déterminée assurant la destruction complète du film, et une reproductibilité satisfaisante des résultats.

Les isothermes de gain de masse des échantillons polis puis sublimés (fig.11 et 12) présentent un profil plus complexe que dans le cas précédent, une étape supplémentaire pouvant être dégagée au cours de la réaction.

Celle-ci débute par une période d'allure parabolique, la vitesse d'oxydation diminuant au cours du temps, (fig.12) suivie d'une période à vitesse constante très faible. Après une brusque accélération de la réaction apparaît un second régime linéaire qui se prolonge jusqu'à la fin de la réaction.

Nous avons constaté que le premier régime linéaire avait une durée très variable pour des échantillons préparés puis oxydés dans les conditions apparemment identiques. Les isothermes relatives à des essais effectués à 600°C sur des échantillons polis au carbure de silicium puis sublimés sont rassemblées dans la figure 14.

L'influence de la nature de l'abrasif de polissage sur la cinétique de la réaction, mise en évidence pour les échantillons oxydés après polissage (fig.10), a été confirmée et précisée pour l'oxydation d'échantillons ayant subi le traitement thermique sous vide.

Ainsi, pour les échantillons polis à l'émeri avant sublimation les résultats obtenus sont semblables à ceux relatifs aux échantillons polis au carbure de silicium décrits précédemment, mais la durée du régime intermédiaire est bien

plus grande (fig.16 et 17). Si elle reste variable (fig.16), jamais elle ne se réduit à zéro. De plus, les vitesses du régime parabolique initial et du premier régime linéaire sont plus grandes pour les échantillons polis au carbure de silicium que pour ceux polis à l'émeri (fig.17).

Par contre, les vitesses de la réaction au cours du régime linéaire final sont indépendantes de la nature de l'abrasif. Elles sont de plus égales, quelle que soit la durée de la période intermédiaire. Enfin, il a été constaté qu'elles sont inférieures à celles correspondantes dans l'oxydation d'échantillons uniquement polis.

Une influence analogue de la nature de l'abrasif de polissage utilisé sur la vitesse et la durée du premier régime linéaire avait été mise en évidence par Gregg et Jepson (38) au cours de leur étude de l'oxydation du magnésium.

Les échantillons sublimés avant oxydation présentent deux couches uniformes d'oxyde, l'une sombre compacte du côté métal, l'autre friable du côté oxygène (fig.4).

L'aspect extérieur des échantillons est le même pour les surfaces polies au carbure de silicium ou à l'émeri, et pendant les trois périodes cinétiques dégagées ci-dessus. La surface révèle un microrelief en "peau d'orange" (fig.6) qui rappelle celui observé par Belin (39) après la sublimation du métal. Il est à noter que les traces de polissage ont pratiquement disparu.

- Remarque sur les travaux antérieurs :

Cette influence de la préparation des échantillons avant oxydation permet dans une certaine mesure de concilier les résultats divergents des travaux antérieurs. Comparons en particulier ceux de Cubicciotti (35) et de Chandrasekharaiah (36) qui précisent la nature de leur matériau de polissage.

Il est remarquable de noter que les isothermes obtenues par le premier, pour des échantillons polis à l'émeri, ont le même profil que les nôtres correspondant à des échantillons ayant subi une préparation analogue (traitement 4). Elles présentent, comme les courbes présentées dans nos figures 13 et 16, une période initiale parabolique suivie d'un régime linéaire lent. Par contre, les isothermes données par Chandrasekharaiah, et relatives à des échantillons polis aux papiers à base de carbure de silicium, montrent après une courte période perturbée une accélération très brutale de la réaction avant d'atteindre un régime d'équilibre à vitesse constante élevée. Ces résultats sont semblables à ceux que nous avons obtenus pour des échantillons polis au même abrasif (traitement 1 et 3 figure 8 et 14), lorsque la période linéaire intermédiaire est inexistante.

1.2. Etude cinétique de la réaction

- Influence de la température

La cinétique de l'oxydation du calcium telle qu'elle a été décrite, est la même dans tout le domaine de température étudié (500 à 700°C). Nous avons déterminé les valeurs des vitesses des régimes linéaires intermédiaires et finaux pour chaque traitement de surface à différentes températures, par la valeur moyenne de plusieurs essais isothermes.

Ces régimes suivent la loi de croissance du type

$$m = kt$$

et quatre constantes de vitesse ont été définies :

k_3 : régime linéaire intermédiaire - échantillons polis au carbure de silicium puis sublimés (traitement 3) (fig.10)

k_4 : régime linéaire intermédiaire - échantillons polis à l'émeri puis sublimés (traitement 4) (fig. 13).

$k'_3 = k'_4$: régime linéaire final - échantillons polis au carbure de silicium ou à l'émeri puis sublimés (traitement 3 et 4) (fig.9)

$k'_1 = k'_2$: régime linéaire final - échantillons polis au carbure de silicium ou à l'émeri non sublimés (traitements 1 et 2) (fig. 2 et 4).

Elles s'accordent bien avec la représentation d'Arrhénius (Fig.18)

$$k = A_o \exp\left(-\frac{E}{R\,T}\right)$$

et permettent d'établir une énergie d'activation de la réaction pour les différents régimes cinétiques.

Celle-ci est trouvée égale à 21,5 Kcal/mole dans tous les cas. Léontis et Rhines (34) pour le magnésium, avaient obtenu un résultat comparable, trouvant deux énergies d'activation identiques avant et après l'oxydation catastrophique.

- Influence de la pression d'oxygène

Bien que l'influence de la pression d'oxygène sur la vitesse d'oxydation des métaux soit loin d'être complétement éclaircie, elle peut cependant aider à préciser les mécanismes de la réaction dans certains cas.

Nous avons constaté que dans un domaine de pressions s'étendant de 25 mm à 760 mm de mercure, les vitesses d'oxydation des périodes initiales et linéaires intermédiaires sont indépendantes de la valeur de la pression d'oxygène.

Le régime linéaire final par contre est fonction de celle-ci. Il apparaît que la vitesse d'oxydation du calcium suit les variations de la pression entre 2,5 mm de mercure et une valeur, variable avec la température (200 mm environ à

600°C) au-dessus de laquelle elle reste pratiquement constante jusqu'à la pression atmosphérique. Ces variations des vitesses en fonction des pressions d'oxygène ont été reportées dans la figure 23. L'allure des courbes représentatives est la même pour les vitesses d'oxydation d'échantillons uniquement polis (courbes A,B et C),et d'échantillons polis puis sublimés (courbe D).

2 - PROCESSUS ET MECANISMES DE LA REACTION

Nous avons vu que l'oxyde de calcium ayant un coefficient d'expansion inférieur à l'unité (0,61) n'est pas protecteur,et que la cinétique d'oxydation du métal devrait suivre une loi linéaire. Les résultats précédents montrent que la cinétique de la réaction n'est pas aussi simple.

L'étude des isothermes d'oxydation,et l'examen des couches d'oxyde formées mettenten évidence au contraire l'existence d'une couche compacte et protectrice recouvrant le métal. L'édification, la croissance puis la rupture de celle-ci permettent d'expliquer toutes les périodes observées au cours de la réaction.

- Existence d'un oxyde protecteur :

L'existence d'une telle couche d'oxyde compact n'avait pas été mise en évidence jusqu'ici sur le calcium, mais de nombreuses études ont été consacrées à la nature et la croissance d'une couche protectrice analogue sur le magnésium. Dans les deux cas, en effet, l'oxyde formé a un coefficient d'expansion inférieur à l'unité,et devrait normalement être poreux.

La couche compacte a donc certainement une structure instable. Finch et Quarrell (40) étudièrent par diffraction électronique un film compact formé sur le magnésium,et

conclurent au caractère pseudomorphe de l'oxyde. Mais cette hypothèse n'a jamais été confirmée,et dans leurs travaux plus récents, Pashley (41) et Shishakov (42) ne notèrent aucune variation des paramètres du réseau cristallin de cet oxyde compact par rapport à MgO normal.

Une comparaison avec l'hydroxyde noir de magnésium qui contient une certaine quantité de magnésium en excès dans le réseau (42) peut nous permettre d'envisager un caractère identique pour l'oxyde noir formé sur le calcium.

Certaines propriétés chimiques particulières à cet oxyde noir, confirment ceci. En effet, cette couche compacte est dissoute par une solution de brome à 2 % dans l'éthanol, réactif d'attaque des métaux, alors que l'oxyde blanc reste inattaqué. Elle présente donc bien un caractère réducteur comme le métal. Les études radiocristallographiques n'ont cependant pas permis de mettre en évidence une variation du paramètre du réseau comme celle notée pour l'hydroxyde de magnésium par Faivre (42).

Cette couche d'oxyde noir, observée aussi bien à la surface des échantillons uniquement polis,que sur celle d'échantillons polis puis sublimés avant oxydation, recristallise en une couche externe d'oxyde poreux blanc. Dans le premier cas, cette recristallisation semble localisée aux centres de tension du film de préoxydation,alors que dans le cas du métal débarrassé de ce film, elle a lieu au fur et à mesure de la croissance de la couche compacte.

- Le régime cinétique "pseudo-linéaire"

Nous sommes donc, avec l'oxydation du calcium, en présence d'une réaction gaz-métal donnant naissance à une couche protectrice se transformant au cours de sa croissance en une couche poreuse.

Ce système a été décrit par Loriers (44) pour rendre compte de l'oxydation du cérium. Mais, dans ce cas, les deux couches sont de nature chimique différente : la couche compacte étant Ce_2O_3 qui s'oxyde en CeO_2 poreux.

Dans leur étude de l'oxydation du tungstène, Wagner et coll (45) ont repris ce modèle et l'ont étendu à des systèmes donnant deux couches chimiquement identiques. Enfin la généralisation à d'autres couples gaz-métal par exemple Fe/H_2S a été faite par Haycock (46).

Le modèle, illustré par la figure 19, généralement proposé pour ce régime pseudo-linéaire, peut être explicité comme suit : l'édification et la croissance de la couche interne d'oxyde compact AB procède par diffusion, et suit la loi parabolique d'équation :

$$\left(\frac{dy}{dt}\right)_{croiss.} = \frac{a}{y} \quad (1)$$

dans laquelle a est la constante de vitesse parabolique et y le gain de masse par unité de surface de cette couche ; y est relié à l'épaisseur ε de la couche d'oxyde par la densité réelle de celui-ci suivant $y = d_1\varepsilon$

Conjointement à sa croissance, cette couche protectrice est consommée par le processus de recristallisation dont la vitesse est supposée constante :

$$\left(\frac{dy}{dt}\right)_{recrist.} = b \quad (2)$$

L'accroissement de la couche compacte d'oxyde résulte de la compétition entre ces deux processus, et sa vitesse sera :

$$\left(\frac{dy}{dt}\right) = \frac{a}{y} - b \quad (4)$$

L'accroissement de la couche poreuse BC aura une vitesse égale

à celle de la recristallisation interne :

$$\frac{dz}{dt} = b \qquad (5)$$

dans laquelle $\underline{b}$ est la constante de vitesse linéaire et $\underline{z}$ le gain de masse par unité de surface de cette couche ; $\underline{z}$ est relié à l'épaisseur $\underline{\mu}$ de la couche d'oxyde poreux par la densité réelle de celui-ci, suivant $z = d_2 \mu$

La croissance des deux couches simultanément, c'est-à-dire la prise de masse totale par unité de surface de l'échantillon au cours de l'oxydation aura la vitesse :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{a}{y} \qquad (6)$$

L'intégration des équations 4, 5, et 6 nous donne les lois suivies par la croissance des deux couches, et la loi cinétique globale du régime pseudolinéaire :

$$y = \frac{a}{b} \text{ Log } \left(1 - \frac{b}{a} y\right)^{-1} - bt \qquad (7)$$

$$z = bt \qquad (8)$$

$$x = y + z = \frac{a}{b} \text{ Log } \frac{1}{1 - \frac{b}{a}(x - bt)} \qquad (9)$$

La représentation graphique de ce modèle est reportée dans la figure 19.

La partie initiale d'allure parabolique de l'isotherme correspond à la croissance de $\underline{y}$. Lorsque $\frac{a}{y} = b$ sa vitesse de croissance devient nulle, et la couche interne compacte atteint une épaisseur limite $y_{max} = \frac{a}{b}$. La réaction se poursuit ensuite suivant un régime linéaire à vitesse constante :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{a}{y_{max}} = b \qquad (10)$$

Les constantes de vitesse a et b sont déterminées à partir des courbes isothermes expérimentales : b est donné par la pente de la partie linéaire, et a est tiré de la valeur limite de y obtenue par l'intersection de l'axe des ordonnées avec le prolongement de cette partie linéaire.

Nous avons essayé d'appliquer ce modèle à l'oxydation du calcium par comparaison d'une courbe isotherme expérimentale de gain de masse, et de la représentation graphique de l'équation 9 donnant le gain de masse calculé, ceci en utilisant les constantes de vitesse a et b déduites de la courbe expérimentale (fig.21).

La divergence entre les deux courbes nous amène à penser que ce modèle n'est pas entièrement représentatif du mécanisme de l'oxydation pseudolinéaire

Il est à remarquer que celui-ci ne considère pas la variation des tensions apparues dans la couche compacte au cours de sa croissance. Si nous tenons compte de celle-ci, la vitesse de recristallisation de cette couche compacte instable en une couche poreuse ne peut plus être posée constante, mais fonction de son épaisseur, c'est-à-dire des tensions qui y sont apparues. Gregg et Jepson (32) proposèrent une variation de la forme $f(y) = y^m$.

Nous avons repris le modèle décrit précédemment en donnant à cette fonction sa valeur la plus simple, c'est-à-dire en supposant que les tensions apparaissant au cours de la croissance de l'oxyde protecteur sont proportionnelles à son épaisseur. Dans ce cas, la vitesse de recristallisation de celui-ci devient :

$$\left(\frac{dy}{dt}\right)_{recrist.} = by \qquad (11)$$

L'accroissement de la couche compacte prend alors une vitesse égale à :

$$\frac{dy}{dt} = \frac{a}{y} - by \qquad (12)$$

et celui de la couche poreuse :

$$\frac{dz}{dt} = by \qquad (13)$$

L'intégration des équations 12 et 13 donne les lois suivies par la croissance des couches dans ce cas, et la loi cinétique globale suivante :

$$y = \left(\frac{a}{b}\right)^{\frac{1}{2}} \left(1 - e^{-2bt}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$z = -\frac{1}{2}\left(\frac{a}{b}\right)^{\frac{1}{2}} \left[2\left(1 - e^{-2bt}\right)^{\frac{1}{2}} - \text{Log}\ \frac{1 + \left(1 - e^{-2bt}\right)^{\frac{1}{2}}}{1 - \left(1 - e^{-2bt}\right)^{\frac{1}{2}}}\right]$$

$$x = \frac{1}{2}\left(\frac{a}{b}\right)^{\frac{1}{2}} \text{Log}\ \frac{1 + \left(1 - e^{-2bt}\right)^{\frac{1}{2}}}{1 - \left(1 - e^{-2bt}\right)^{\frac{1}{2}}}$$

la valeur limite de y devient :

$$y_{max} = \left(\frac{a}{b}\right)^{1/2} \qquad (17)$$

et la vitesse de la partie linéaire :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{a}{y_{max}} = (ab)^{1/2} = k1 \qquad (18)$$

La valeur limite de y ne peut plus être déduite graphiquement des courbes isothermes, mais est obtenue par des essais de concordance entre les courbes expérimentales et celles calculées à partir de l'équation 16.

L'accord entre les deux graphiques (fig.22) est, cette fois-ci, plus satisfaisant. Il faut néanmoins tenir compte d'un certain écart à l'origine que nous pouvons assimiler à une constante additive du type Feitknecht (47) pour le régime de croissance diffusionnelle de la couche interne. Cette ordonnée à l'origine qui apparaît très souvent dans les réactions à cinétique purement parabolique n'est pas,

comme l'a fait remarquer Gulbransen (48), une simple constante d'intégration. Wilkins (49) l'a attribuée à une préoxydation de l'échantillon, mais d'autres causes peuvent être à son origine, en particulier un état de surface imparfait (10). Nous retrouverons une constante du même type pour la nitruration en régime diffusionnel du calcium.

La concordance entre les courbes expérimentales et calculées nous permet de conclure à une bonne représentation du mécanisme pseudo-linéaire par les lois cinétiques ainsi établies. De plus, ce modèle est le seul permettant d'expliquer l'influence sur la vitesse de réaction en régime linéaire de la nature de l'abrasif de polissage utilisé, influence mise aussi en évidence par Gregg et Jepson (32) dans l'oxydation du magnésium.

Rappelons que nous avons constaté (fig.17) une diminution des vitesses du régime parabolique initial et du régime pseudolinéaire pour des échantillons polis à l'émeri, par rapport à celles correspondantes pour les échantillons polis au carbure de silicium. Ceci peut être dû à des densités d'impuretés, introduites par abrasion, différentes pour les deux matériaux utilisés.

L'oxyde de calcium est semi-conducteur à excès de métal (type n) ; sa croissance procède, par diffusion des ions métal à travers la couche formée et sa constante de vitesse peut être explicitée par :

$$a = V_e \, D \, (C_i^m - C_i^g) \qquad (19)$$

où D est le coefficient de diffusion des cations interstitiels, C_i^g et C_i^m leurs concentrations aux interfaces gaz-oxyde et métal-oxyde et V_e le volume équivalent de l'oxyde. Les impuretés présentes dans la couche d'oxyde peuvent occuper des sites interstitiels ou créer des défauts, et ainsi modifier la valeur du terme $(C_i^m - C_i^g)$. Si les densités d'impuretés introduites par abrasion sont différentes suivant la nature de l'abrasif,

les vitesses d'oxydation seront différentes,comme cela a été observé.

Mais ceci n'affecte que la constante de vitesse de croissance diffusionnelle,et non celle de recristallisation.

Nous avons vu que dans le modèle proposé antérieurement pour l'oxydation pseudolinéaire la vitesse constante de la période linéaire est égale à cette vitesse de recristallisation (éq.10). L'influence de la nature de l'abrasif de polissage devrait donc disparaître une fois que la couche interne a atteint son épaisseur limite.

Par contre dans le modèle que nous proposons la vitesse pour cette période devient $\frac{dx}{dt} = (ab)^{1/2}$ (éq.18) c'est-à-dire fonction de la constante de vitesse de croissance donc de ses variations. L'influence de la nature de l'abrasif de polissage sur celle-ci affecte donc aussi la seconde période cinétique,et les résultats expérimentaux confirment bien que les valeurs des vitesses globales des étapes initiales et pseudolinéaires varient dans le même sens (fig.17).

Les résultats expérimentaux ont montré (fig.18) que les vitesses de la période pseudolinéaire variaient en fonction de la température suivant la relation d'Arrhénius.

$$k_1 = A_o \exp\left(-\frac{E}{R\,T}\right) \qquad (20)$$

L'énergie d'activation que permet de calculer cette relation pour la réaction est en fait une énergie apparente. En effet,si les deux constantes de vitesse qu'impliquent les processus du modèle proposé suivent les relations d'Arrhénius,

$$a = A \exp -\frac{Q}{R\,T} \qquad (21)$$

$$b = B \exp -\frac{U}{R\,T} \qquad (22)$$

la vitesse de la période pseudolinéaire donnée par la relation 18 varie en fonction de la température suivant :

$$k_1 = (AB)^{1/2} \exp\left(-\frac{1}{2}\frac{Q + U}{RT}\right) \qquad (23)$$

comme le montre la relation trouvée expérimentalement. La valeur de l'énergie d'activation apparente est :

$$E = \frac{1}{2}\ (Q + U) \qquad (24)$$

Les relations 21 et 22 montrent que par ailleurs la valeur limite de y définie en 17 suit une relation du même type :

$$y_{max} = \left(\frac{A}{B}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{1}{2}\frac{Q - U}{RT}\right) \qquad (25)$$

dont l'énergie d'activation établie expérimentalement (fig.20) est aussi une énergie apparente égale à :

$$E^{*} = \frac{1}{2}\ (Q - U) \qquad (26)$$

Les équations 24 et 26 permettent de calculer à partir des valeurs expérimentales de E et E^{*}, les énergies d'activation des processus diffusionnel et de recristallisation du modèle proposé. D'autre part, elles impliquent que pour les énergies d'activation apparentes déterminées expérimentalement celle de la période pseudolinéaire est supérieure à celle de l'étape diffusionnelle.

Ceci peut paraître surprenant si ces énergies sont prises comme énergies vraies de ces périodes.

En effet, de nombreuses études cinétiques relatives aux réactions gaz-métal ont montré que l'énergie d'activation d'un régime d'interface ou réactionnel est généralement inférieure à celle d'un régime diffusionnel, ceci surtout si un système donné peut présenter successivement les régimes

linéaires et paraboliques. Pour ne citer qu'un exemple, rappelons que Adda (21) avait observé pour l'uranium dont le comportement à l'oxydation est proche de celui du calcium ou du magnésium un régime parabolique en dessous de 180°C, puis un régime linéaire,et en avait déterminé les énergies d'activation respectivement égalesà 17,5 et 10 Kcal/mole. Dans notre étude sur la nitruration du calcium nous avons obtenu des résultats semblables.

En appliquant le modèle pseudolinéaire antérieur à l'oxydation de l'aluminium, Haycock (46) avait par contre trouvé des valeurs inversées, c'est-à-dire une énergie d'activation plus grande pour la période linéaire que pour la période parabolique. Ces conclusions sont moins surprenantes si on les reconsidère à partir du modèle proposé ici.

Les valeurs des énergies d'activation pour les différents processus ainsi définis ont été trouvées égales à :

$$E = 21,5 \text{ Kcal/mole} \quad \text{(fig.18)}$$

$$E^{*} = 15 \text{ Kcal/mole} \quad \text{(fig.20)}$$

Ce qui donne pour l'énergie d'activation de la recristallisation:

$$U = 6,5 \text{ Kcal/mole}$$

et pour celle de la croissance diffusionnelle:

$$Q = 36,5 \text{ Kcal/mole.}$$

Cette valeur est du même ordre de grandeur que celles observées habituellement pour un processus de croissance par diffusion cationique, par exemple celle obtenue par Païdassi (51) pour l'oxydation du fer soit 40,5 Kcal/mole,ou celle d'oxydation du beryllium égale à 30,7 Kcal/mole déterminée par Ervin et Mac Kay (52).

Enfin, les vitesses d'oxydation au cours des périodes initiales et pseudolinéaires sont indépendantes de la pression d'oxygène, ce qui confirme le mécanisme de croissance diffusionnelle de l'oxyde par ions métal, proposé ci-dessus.

- Le régime linéaire final

Le régime pseudolinéaire ainsi décrit, qui est donc un état stationnaire au cours duquel il y a équilibre entre la vitesse de croissance de l'oxyde protecteur et sa recristallisation en une couche poreuse, se poursuit jusqu'à la rupture par fissuration de la couche interne (fig.11, 12 et 14). Après l'accélération de la réaction qui en résulte, un second régime linéaire est atteint. Certaines de ces fissures se prolongent à travers la couche poreuse jusqu'à l'interface externe, et peuvent être décelées par examen micrographique (C et D, fig.16).

Nous avons noté au cours de la période d'accélération que la température mesurée par un thermocouple placé à l'intérieur de l'échantillon, s'élève de quelques dizaines de degrés, puis reprend sa valeur lorsque l'état d'équilibre final est atteint. Adda avait noté un phénomène analogue au cours de l'oxydation de l'uranium (21). Dans certaines conditions, cette réaction présente des accélérations successives : l'analyse thermique de la réaction avait montré qu'à chaque accélération correspond une brusque élévation de la température qui reprend à chaque fois une valeur voisine de la valeur initiale. Ainsi donc l'élévation de la température n'apparaît pas être la cause de l'oxydation catastrophique du calcium, comme le proposaient Pilling et Bedworth (2), mais l'effet de la brusque accélération d'une réaction exothermique.

La rupture du film protecteur peut avoir pour causes l'accumulation de lacunes à l'interface métal oxyde, comme cela a été mis en évidence par exemple lors de l'oxydation catastrophique du beryllium par Ervin et Mac Kay (22) ou l'accumulation d'impuretés présentes à la surface du métal avant

l'oxydation. Le rôle de la nature de l'abrasif mis en évidence dans notre étude suggère la prépondérance de cette dernière cause sans toutefois exclure la première.

Les impuretés présentes créent dans le réseau de l'oxyde de nombreux centres de tension qui amorcent la rupture de la couche formée. Les abrasifs utilisés ayant des duretés voisines, la différence de fréquence de rupture de la couche compacte (chap.1.1.) ne semble pas due à l'altération de la surface,mais à la quantité et à la morphologie (taille, structure) des particules étrangères introduites par le polissage.

Après rupture de la couche protectrice l'oxydation se poursuit dans la masse du métal d'une manière non uniforme (chap.1.1. et fig.2 et 3).On peut attribuer à ceci la différence entre les valeurs observées pour les vitesses de l'oxydation linéaire finale d'échantillons sublimés ou non sublimés. La couche d'oxyde protecteur sur ces derniers est plus instable,et se fissure plus facilement, en pratique dès les premiers instants de l'oxydation (fig.8), offrant ainsi une surface d'attaque plus grande que les échantillons sublimés.

Le régime linéaire final atteint par la réaction après fissuration de la couche d'oxyde protecteur a une énergie d'activation égale,comme celle du premier régime linéaire, à 21,5 Kcal/môle (fig.18).

L'existence de deux périodes linéaires ayant des énergies d'activation identiques a été constatée aussi pour l'oxydation du magnésium par Léontis et Rhines (32) et de l'uranium par Stobbs (53).

Ceci nous suggère un mécanisme identique pour les régimes linéaires avant et après l'accélération de l'oxydation. La fissuration de la couche protectrice ne serait donc que partielle, un très mince film compact subsistant à la surface du

métal. Ce film garde une épaisseur constante suivant un mécanisme de recristallisation identique dans son principe à celui décrit précédemment. La réaction n'est donc pas déterminée par un processus d'interface métal-gaz comme le laisse supposer la loi linéaire, mais encore par la diffusion des ions métal à travers le film d'oxyde suivant un modèle semblable à celui proposé par Evans (54).

Ce mécanisme est confirmé par le fait observé expérimentalement que la vitesse d'oxydation linéaire est indépendante de la pression d'oxygène dans un large domaine de pression (fig.23). Cependant, le film d'oxyde compact subsistant à la surface du métal ayant une épaisseur très faible, (quelques 10^3 Å d'après Evans) la vitesse de diffusion cationique est élevée. En dessous d'un certain seuil de pression elle est même supérieure à celle de la réaction interfaciale externe (oxyde-gaz), qui devient alors le processus directeur de la réaction globale.

Pour examiner l'influence de la pression d'oxygène sur la vitesse d'oxydation dans ce cas, (fig.23) reprenons en détail le mécanisme de croissance par diffusion cationique d'une couche d'oxyde comme l'a décrit récemment Besson (53). Celui-ci comprend les quatre processus suivant :

1 - <u>La réaction interfaciale interne</u> :

C'est la prise en charge par le réseau d'oxyde d'un cation interstitiel

$$Ca^{\circ} \longrightarrow (Ca^{++}) + 2\,(e^{-}) \qquad (27)$$

La parenthèse symbolise ici le caractère interstitiel des particules créées. La vitesse de cette réaction interfaciale interne est :

$$v_i = \frac{dn}{dt} \qquad (28)$$

où dn est le nombre de moles de particules diffusantes créées par unité de surface pendant le temps dt.

2 - La diffusion

des particules créées par sites interstitiels. Sa vitesse est

$$v_d = \frac{dn_{\delta}}{dt} \qquad (29)$$

où dn_{δ} est le nombre de moles de particules diffusantes δ à travers une section unité de surface. Sa particule diffusante représente l'ensemble:

$$\delta \equiv (Ca^{++}) + 2\,(e^{-})$$

3 - La réaction interfaciale externe

$$(Ca^{++}) + 2(e^{-}) + O_{ads} \longrightarrow Ca^{++} + O^{--} \qquad (30)$$

Ca^{++} et O^{--} étant les ions occupant des sites normaux du réseau. La vitesse de cette réaction interfaciale externe est :

$$v_e = \frac{dn}{dt} \qquad (31)$$

où dn est le nombre de moles de particules diffusantes disparaissant par unité de surface pendant le temps dt

4 - L'adsorption de l'oxygène

à la surface de la couche d'oxyde formé suivant

$$S + O_2 \longrightarrow (S\cdots O_{2\ ads}) \qquad (32)$$

$$\text{ou } S + \frac{1}{2}\,O_2 \longrightarrow (S\cdots O_{ads}) \qquad (33)$$

selon que le mode d'adsorption de l'oxygène est

atomique ou moléculaire, S étant un site d'adsorption possible.

La vitesse de sorption est :

$$v_a = \frac{dn_a}{dt} \qquad (34)$$

où dn_a est le nombre de moles de gaz fixées par unité de surface égal à

$$dn_a = dq_a - dq_d \qquad (35)$$

dq_a et dq_d étant respectivement le nombre de moles adsorbées et désorbées pendant le temps dt par unité de surface.

Pour ces quatre processus, les vitesses des deux derniers, c'est-à-dire de la réaction interfaciale externe et de l'adsorption du gaz, sont fonction de la pression d'oxygène et en particulier diminuent lorsque celle-ci diminue. Lorsque la vitesse de diffusion dans la couche est élevée, par exemple pour une couche peu épaisse, il peut arriver lorsque la pression diminue que cette vitesse devienne supérieure à celle des réactions à l'interface externe. L'un de ces processus devient alors directeur de la vitesse globale.

Rappelons que Besson (55) a montré que si l'adsorption est l'étape régulatrice, la vitesse globale qui est égale à la vitesse d'adsorption est proportionnelle à la pression d'oxygène. Si par contre, la réaction interfaciale est l'étape régulatrice, la vitesse globale qui est égale à la vitesse de cette réaction, est fonction homographique de la pression.

Les courbes représentatives des variations de la vitesse linéaire finale d'oxydation en fonction de la pression (fig 24) montrent que, dans le domaine où cette vitesse est dépendante de la pression, sa variation suit une loi homographique. Il semble donc bien, que la réaction interfaciale externe devienne

alors le processus directeur de la réaction globale, et que l'oxydation passe d'un régime pseudolinéaire à un régime linéaire d'interface dont la vitesse est :

$$v = \frac{dm}{dt} = k_1 = d_1 V_e \frac{dn}{dt} \qquad (36)$$

A l'équilibre d'adsorption, c'est-à-dire lorsque la couche de molécules d'oxygène adsorbées est en équilibre avec le gaz, telle que toute molécule disparaissant par réaction est immédiatement remplacée par une nouvelle molécule adsorbée, le nombre de moles dn d'ions métal réagissant est proportionnel à la concentration C_g d'oxygène adsorbé :

$$v = d_1 V_e \frac{dn}{dt} = k_o C_g = k_o \theta \qquad (37)$$

où θ est la fraction occupée par l'oxygène adsorbé des sites d'adsorption possibles de la surface.

La réaction d'équilibre d'adsorption permet d'expliciter θ, mais la valeur de celle-ci dépend du mode d'adsorption envisagé. Il est apparu que l'adsorption moléculaire était la plus conforme à nos résultats soit :

$$S + O_2 \underset{}{\overset{K_1}{\rightleftharpoons}} (S...O_{2\ ads})$$

A l'équilibre, la fraction de sites occupés θ est proportionnelle à $(S...O_{2\ ads})$ et la fraction de sites vides $(1-\theta)$ à S. La constante d'équilibre est égale à :

$$K_1 = \frac{\theta}{1 - \theta} \cdot \frac{1}{Po_2} \qquad (38)$$

Cette équation donne la valeur de θ en fonction de la pression d'oxygène à l'équilibre d'adsorption :

$$\theta = \frac{K_1 Po_2}{1 + K_1 Po_2}$$

d'où celle de la vitesse d'oxydation :

$$v = \frac{K_2 \, Po_2}{1 + K_1 \, Po_2}$$

avec $K_2 = k_o \, K_1$

La figure 24 montre que en-dessous du seuil de pression noté précédemment, la vitesse linéaire finale d'oxydation suit effectivement une relation homographique du type Langmuir en fonction de la pression d'oxygène.

Le mode d'adsorption moléculaire de l'oxygène au cours de l'oxydation que nous avons postulé a été observé par plusieurs auteurs pour d'autres réactions d'oxydation (56-57).

L'examen des vitesses de sublimation du calcium avant et après oxydation confirme l'existence d'un film résiduel d'oxyde après fissuration de la couche initiale. En effet, la sublimation de métal qui à partir de 500°C est presque immédiate avant oxydation malgré l'existence d'un film de préoxydation à la surface de l'échantillon, est considérablement retardée après. Ainsi, pour des échantillons n'ayant pas atteint l'oxydation catastrophique, c'est-à-dire après arrêt de l'expérience en régime pseudolinéaire, aucune sublimation n'a été possible aux mêmes températures, après chauffage sous vide pendant 5 à 6 heures. Pour les échantillons en cours d'oxydation finale, la sublimation n'a lieu qu'après 40 à 60 mn de chauffage sous vide, c'est-à-dire après rupture du film résiduel d'oxyde. Si le régime linéaire final d'oxydation était un régime linéaire vrai, le métal serait directement en contact avec l'oxygène, et en passant sous vide, la sublimation serait immédiate.

Notons enfin, que dans une étude sur l'oxydation de l'uranium, Stobbs (53) a obtenu des résultats identiques aux nôtres, c'est-à-dire deux régimes linéaires successifs ayant des énergies d'activation identiques, et a observé par l'étude mi-

crographique des couches d'oxyde après l'accélération de la réaction, que les fissures de celle-ci n'atteignent effectivement jamais la surface du métal.

- Conclusion

Les différentes étapes de la réaction du calcium avec l'oxygène sont déterminées par l'existence d'une couche instable d'oxyde protecteur. L'oxydation débute par la croissance sur le métal de cette couche compacte. La croissance de cette couche se poursuit jusqu'à ce qu'elle atteigne une épaisseur limite qui résulte de l'équilibre entre sa vitesse de croissance et sa vitesse de recristallisation en une couche poreuse externe.

L'oxydation suit alors un régime cinétique pseudolinéaire. Celui-ci se prolonge jusqu'à la rupture, par fissuration de la couche d'oxyde protecteur. Cette fissuration n'est cependant que partielle, un mince film d'oxyde protecteur subsistant à la surface du métal. La période de fissuration correspond à une brutale accélération de l'oxydation qui se prolonge ensuite par un régime linéaire rapide, dont le processus est la diffusion cationique à travers le mince film d'oxyde compact résiduel.

LA NITRURATION

Contrairement à l'oxydation, la nitruration du calcium a fait l'objet d'un grand nombre de travaux (58 à 76) suscités par l'emploi de ce métal dans la purification des gaz rares, en particulier pour éliminer les traces d'azote. Ceci explique d'ailleurs qu'ils soient le plus souvent qualitatifs.

Moissan (58 à 60) étudia le premier la formation du nitrure de calcium. Siewerts et Brandt (61) reprirent cette étude. Ils remarquèrent tout d'abord que le comportement du calcium envers l'azote pouvait être différent suivant son origine ou les traitements qu'il a subi avant réaction : ils ont été amenés ainsi à distinguer calcium inactif et calcium actif. Ils notèrent que pour ce dernier,la vitesse de réaction croît à partir de 300°C, atteint un maximum vers 450°C, puis décroît presque jusqu'à zéro. La réaction ne reprend avec une vitesse appréciable qu'à des températures supérieures à celle de fusion du calcium.

Ce problème a été souvent repris, mais les résultats obtenus, incomplets et contradictoires,n'ont pas apporté de solution satisfaisante.

Ainsi,Dutoit et Schnorf (65),Kadlec-Fleck (66) et Franck et Bodéa (72) s'attachèrent surtout à vérifier le maximum apparaissant dans la vitesse de la réaction vers 450°C. Ruff et Hartmann (63) par contre, conclurent que le calcium était

totalement inactif vis à vis de l'azote,et que la nitruration ne pouvait avoir lieu que sous l'action de catalyseurs, métaux alcalins, plomb ou nitrure de calcium préexistant.

Dans un travail récent A. Antropoff (68 à 70) s'est efforcé de faire un bilan des travaux antérieurs,et d'expliquer les anomalies observées pour cette réaction. La plupart de ses conclusions peuvent être retenues,mais son étude reste cependant incomplète. Cet auteur trouva que la nitruration a toujours lieu,mais qu'elle se ralentit très rapidement par formation d'une couche de nitrure protectrice. La croissance de cette couche est très lente, mais après plusieurs jours de réaction elle peut se rompre,ce qui permet à la réaction de se poursuivre. La présence de sodium provoque une rupture plus rapide de cette couche compacte. Antropoff observa aussi que la vitesse d'absorption d'azote passait par un maximum vers 425°C. Enfin,il nota que la présence de traces d'oxygène dans l'azote diminue la réactivité du calcium,et attribua l'inactivité observée par Ruff (60) à ce facteur.

Mais aucun de ces travaux n'est consacré à l'étude de cinétique proprement dite de la réaction. Il nous a paru intéressant d'entreprendre celle-ci en tenant compte notamment de l'existence du film de préoxydation et de l'influence de la préparation des échantillons,que nous avons mise en évidence en cours de l'étude de l'oxydation du calcium. Par ailleurs nous disposions d'un calcium très pur, exempt de traces de sodium auquel les auteurs précédents attribuaient un grand rôle dans la nitruration. Ce calcium a été purifié en effet par bisublimation suivant le procédé Chaudron Hérenguel, procédé ayant pour but précisément d'éliminer les métaux alcalins, comme nous l'avons déjà noté au début de cette étude.

1 - Résultats expérimentaux

Si une étude morphologique sommaire des couches formées au cours de l'oxydation était possible, il n'en est plus

de même pour celles de nitrure, celui-ci s'hydrolysant très rapidement dès qu'il est mis à l'atmosphère du laboratoire. La présente étude est donc essentiellement consacrée à la cinétique de la réaction.

Nous avons abordé celle-ci par l'étude de l'influence du traitement des surfaces et de la pureté de l'azote. Pour la compréhension de cette partie, signalons dès maintenant que deux régimes cinétiques ont été observés suivant les températures de réaction. La nitruration suit un régime purement parabolique au-dessous de 650°C, et un régime linéaire au-dessus de cette température.

1.1. Influence du traitement de surface

Comme pour l'oxydation, les traitements suivants ont été mis en oeuvre pour la préparation des échantillons :

1 - Polissage mécanique aux papiers abrasifs à base d'émeri ou de carbure de silicium.

2 - Polissage mécanique comme pour 1° suivi de la sublimation de la couche superficielle de métal.

L'influence du traitement de surface ne peut être évaluée que dans le domaine de température où la nitruration se déroule en régime parabolique. Le régime linéaire s'établissant en effet au-dessus de 650°C, la mise en température de l'échantillon provoque déjà une sublimation partielle de calcium.

L'allure générale des isothermes de gain de masse est la même pour les échantillons uniquement polis (fig.25) et pour ceux polis, puis sublimés avant nitruration (fig.26).

Toutefois, les figures 27 et 28 qui représentent les carrés des gains de masse en fonction du temps, montrent que les isothermes relatives à des échantillons polis puis

sublimés sont plus reproductibles, et plus régulières, s'écartant moins de la loi parabolique que celles obtenues avec des échantillons uniquement polis avant nitruration. Pour ces derniers, de plus, la vitesse de réaction est plus faible (fig.29).

Ces différences dans les résultats, suivant le traitement subi par la surface avant nitruration, peuvent être attribuées au film de préoxydation qui existe à la surface du calcium. Ce film semble imperméable à l'azote, et sa plus ou moins grande épaisseur, ou sa plus ou moins grande cohésion, entraîne un manque de reproductibilité des prises de masse, et une variation de la vitesse de la nitruration par variation de la surface d'attaque disponible pour l'azote. En effet le second traitement, dont le but est précisément de détruire ce film par rupture, entraîne une augmentation de la vitesse de réaction.

Les résultats obtenus sur des échantillons ayant subi une légère préoxydation, par chauffage dans l'oxygène à une pression d'environ 10^{-4} à 10^{-5} mm de mercure avant nitruration, confirment ces observations. Dans ce cas, la prise de masse est très faible (courbe C de la figure 29), et sa vitesse devient très rapidement nulle. Celle-ci semble de plus pratiquement indépendante de la température (fig.30). Tout se passe comme si le calcium était inactif par rapport à l'azote. Cela rappelle les observations d'auteurs dont Ruff et Hartmann (63).

Si nous comparons ces résultats avec ceux de l'oxydation du calcium, il est à remarquer que l'influence de la nature de l'abrasif de polissage sur la vitesse de croissance de la couche de nitrure n'est plus sensible. Les valeurs obtenues pour ces vitesses sont les mêmes, à la précision des mesures près, pour des surfaces polies à l'émeri ou au carbure de silicium. Le terme additif de la loi parabolique observée semble lui aussi indépendant de ce facteur. Si pour les échantillons uniquement polis avant nitruration quelques variations sont apparues, celles-ci ne sont pas reproductibles et il sem-

ble qu'elles soient imputables à des différences relatives au film de préoxydation formé par suite du polissage.

Il est à noter aussi, que, quel que soit le mode de traitement de la surface et la nature de l'abrasif, jamais il n'a été constaté d'accélération de la réaction. Ceci est en contradiction avec Antropoff qui a observé une reprise de la réaction après un maintien isotherme sous azote de plusieurs heures, voire plusieurs jours. Nos expériences ont pourtant été poursuivies pendant des durées bien plus grandes que celles d'Antropoff à savoir :

- 280 heures à 300°C
- 185 heures à 420°C
- 200 heures à 530°C
- 48 heures à 608°C

Il ne semble pas qu'il existe un phénomène de nitruration catastrophique analogue à l'oxydation catastrophique.

1.2. Influence de la pureté de l'azote

En plus du traitement de la surface métallique, la nitruration du calcium s'est révélée êtretrès sensible à la pureté du gaz.

Après nitruration par de l'azote commercial désoxygéné par passage sur du cuivre chauffé à 450°C, puis soigneusement désséché par du perchlorate de magnésium, de l'anhydride phosphorique et un piège cryogénique, les échantillons sont recouverts presque entièrement d'une fine couche blanche d'oxyde. Ce procédé de purification de l'azote, pourtant si souvent utilisé, s'est donc révélé insuffisant, voire inefficace pour éliminer les traces d'oxygène. Celui-ci oxyde le nitrure formé, souillant le produit obtenu, et modifiant la cinétique de la réaction. Nous avons donc été amenés à mettre en oeuvre la méthode de préparation d'azote pur par décomposition thermique

d'azoture de sodium,que nous avons décrite précédemment.

L'étude comparative de la nitruration par de l'azote commercial ou par de l'azote pur nous a permis de préciser l'influence de l'eau, de l'oxygène, et de l'ammoniac, à l'état de traces, sur la réaction.

- Influence des traces d'eau

Le seuil de la réaction est abaissé par la présence de traces d'eau. Ainsi la nitruration, qui dans l'azote rigoureusement sec ne débute que vers 200°C, est rendue possible dès la température ambiante.

Dans l'azote pur obtenu par décomposition d'azoture de sodium, ou dans l'azote commercial soigneusement desséché, le métal reste brillant à la température ordinaire. Par contre,dans l'azote commercial utilisé directement, et contenant quelques dizaines de vpm d'eau,l'échantillon se recouvre en quelques jours d'une couche sombre de nitrure parsemée de traces blanches d'hydroxyde. La réaction se poursuit évidemment très lentement à cette température. Ces observations peuvent être faites aussi sur un échantillon de métal exposé à l'atmosphère du laboratoire.

L'eau se comporte comme un initiateur de la réaction, vraisemblablement en transformant localement le film d'oxyde qui existe à la surface des métaux,en un hydroxyde plus perméable à l'azote.

Ceci infirme certaines observations antérieures de réaction à température ambiante entre le calcium et l'azote, l'influence des traces d'eau ayant été négligée ou méconnue.

Signalons que des constatations identiques ont été faites récemment par Fromont (77) pour la nitruration du lithium.Le seuil de celle-ci est de même ramené à température ambiante,alors qu'il se situe vers 170°C dans l'azote sec.

- Influence des traces d'oxygène

L'influence des traces d'oxygène a été étudiée par comparaison entre la nitruration par de l'azote pur ou par de l'azote commercial passant sur du cuivre à 450°C et soigneusement desséché. Dans tous les cas, c'est-à-dire dans les deux domaines de températures cités précédemment et, quel que soit le traitement de surface des échantillons, les traces d'oxygène subsistant dans l'azote diminuent la vitesse de la réaction.

Nous avons comparé les résultats obtenus pour des échantillons uniquement polis (fig.31), pour des échantillons sublimés (fig.32), nitrurés à des températures inférieures à 650°C, et pour des échantillons sublimés, nitrurés au-dessus de cette température (fig.33). Ce dernier cas est celui où la nitruration est la plus sensible aux traces d'oxygène. La vitesse devient beaucoup plus faible, et de plus le régime cinétique de la réaction est modifié. En effet celui-ci, qui est linéaire dans l'azote pur, devient sensiblement parabolique. Ceci peut expliquer que le changement dans la cinétique de la nitruration survenant à 650°C, et le régime linéaire au-dessus de cette température, n'aient pas été observés jusqu'ici.

Cette diminution de la vitesse de la nitruration par des traces résiduelles d'oxygène dans l'azote avait été signalée par Antropoff (68). D'autre part, Frankenburger (78) avait noté une influence identique des traces d'oxygène sur la nitruration du lithium.

- Influence des traces d'ammoniac

L'azoture de sodium utilisé pour la préparation de l'azote pur doit être soigneusement séché. Au cours de sa décomposition il se forme en effet du nitrure de sodium suivant la réaction secondaire déjà mentionnée :

$$3\ NaN_3 \longrightarrow Na_3N + 4N_2$$

Les traces d'eau provoquent l'hydrolyse de ce nitrure avec formation d'ammoniac.

La présence de ces traces d'ammoniac a pour effet d'augmenter la vitesse de nitruration. Dans les essais à température inférieure à 650°C, elle se traduit par un premier régime de réaction rapide et à vitesse sensiblement constante (fig.34). Comme l'expérience est effectuée en volume fermé, la réaction se ralentit brutalement lorsque tout l'ammoniac est consommé, et reprend un régime sensiblement parabolique, à vitesse peu différente de celle de la nitruration par l'azote pur. Ces observations sont illustrées par la figure 34 qui reproduit des isothermes de prises de masse relatives à des expériences successives, menées à 575°C avec de l'azote provenant de la décomposition d'azoture de sodium non séché.

La quantité initiale d'eau adsorbée sur l'azoture de sodium non renouvelée diminue à chaque fois que l'on fabrique l'azote pour un essai, et, après plusieurs expériences, les traces d'ammoniac formées peuvent être considérées comme inexistantes.

Ceci montre la nécessité de décomposer un azoture rigoureusement sec, pour obtenir de l'azote exempt d'ammoniac dès le premier essai.

Ce chapître vient de faire le bilan de l'influence des impuretés contenues dans l'azote. Dans l'étude des réactions métal-gaz une grande attention est apportée à la pureté du métal, et celle du gaz est souvent négligée, à tort, comme nous le montre cette étude. Celle-ci ne tient évidemment compte que des impuretés connues. Pour éviter l'influence d'autres impuretés méconnues que peut contenir l'azote commercial, l'étude proprement cinétique de la nitruration, dont les résultats seront exposés ci-après, a été effectuée avec de l'azote obtenu par décomposition thermique de l'azoture de sodium, et sur des

échantillons polis au papier abrasif à base d'émeri ou de carbure de silicium,puis sublimés par traitement thermique sous vide.

1.3. Etude cinétique de la réaction

- Influence de la température

Ainsi que cela a été signalé précédemment, dans l'azote pur et sec la nitruration du calcium débute vers 200°C. La réaction est immédiate et le métal se recouvre d'une couche de nitrure bleu foncé,compacte et très adhérente. Sa vitesse de croissance reste faible jusque vers 500°C environ. Elle croît de façon monotone avec la température. Contrairement aux observations antérieures il n'est constaté aucune accélération de la réaction entre 350°C et 450°C. Rappelons d'autre part,que dans ce domaine de températures la couche de nitrure formée est d'une remarquable stabilité et ne se fissure pas, même après des temps de réaction très grands, aucune augmentation de la vitesse n'étant jamais observée.

A partir de 500°C environ les prises de masse deviennent assez importantes pour permettre une étude quantitative de la cinétique de la nitruration du calcium, qui suit jusqu'à 650°C une loi parabolique à constante additive (fig.27 et 28) du type :

$$m^2 = k_p\ t + Cste$$

A partir de 650°C par contre (fig.35), après une courte période initiale au cours de laquelle la vitesse commence par décroître, la réaction suit un régime linéaire (fig.36) de loi :

$$m = k_1 t + Cste$$

La constante est ici négative,et indique que la période linéaire ne débute pas à l'instant zéro.

Le nitrure formé est à partir de cette température de couleur brun rouge. Il reste compact et très adhérent au métal, mais s'écaille facilement au cours du refroidissement de l'échantillon. Aucune différence n'apparaît entre la couche formée au cours de la période initiale, et celle formée au cours de la période linéaire.

Le changement observé dans la cinétique de la nitruration correspond à la transformation allotropique du nitrure de calcium. Trois variétés structurales de Ca_3N_2 sont connues : une variété $\underline{\beta}$ quadratique de paramètres a = 8,10 Å c = 11,05 Å, bleue foncée qui se forme à basse température (79), une variété cubique $\underline{\alpha}$ de paramètre a = 11,40 Å, rouge formée à haute temperature (80), et une variété orthorombique jaune, formée par réaction en phase vapeur aux températures supérieures à 1100°C (81). Il est admis que la transformation $\beta \longrightarrow \alpha$ est irréversible mais sa température restait imprécise, comprise entre 500 et 750°C suivant les auteurs (75-79-80)

L'examen radiocristallographique (diffraction de la raie K_α du Co) du nitrure bleu foncé, formé en régime parabolique à 645°C, montre que celui-ci a la structure quadratique déterminée par Franck. Le nitrure rouge, formé en régime linéaire à 655°C, présente au contraire la structure cubique, établie par Stackelberg pour la variété $\underline{\alpha}$. Ceci confirme bien que le changement de régime cinétique correspond au changement de structure du nitrure formé.

Cette étude nous a donc, de plus, permis de situer la température de transformation allotropique quadratique cubique du nitrure de calcium à 650°C $\pm$ 5°C

Un phénomène original apparaît si la réaction en régime linéaire est poursuivie longtemps. La période à vitesse constante est limitée, et toujours suivie par un ralentissement (fig.37). Celui-ci est d'autant plus important, et se produit d'autant plus tôt que la température de réaction est plus éle-

vée. A partir de 690°C la réaction marque même, après quelques heures, un arrêt presque total (fig.38) puis reprend en tendant vers un second régime linéaire, mais à vitesse inférieure à celle du premier. Ce second régime se termine aussi par un ralentissement notable, qui présente en fonction de la température les mêmes caractéristiques que celles énoncées ci-dessus pour le premier régime linéaire (fig.37).

Enfin, les constantes de vitesse parabolique k_p et linéaire k_l déterminées précédemment, varient en fonction de la température suivant la relation d'Arrhénius (fig.39), et permettent de déterminer les énergies d'activation de la réaction pour les régimes paraboliques et linéaires, soit respectivement :

$$E_p = 155 \text{ Kcal/môle}$$

$$E_l = 31 \text{ Kcal/môle}$$

- Influence de la pression

Comme pour l'oxydation nous avons étudié l'influence de la pression du gaz sur la réaction du calcium avec l'azote.

Dans le domaine étudié, c'est-à-dire de 25 mm de mercure à une atmosphère, la vitesse de nitruration en régime parabolique est indépendante de la pression d'azote.

Il en est de même pour la partie initiale d'allure parabolique aux températures supérieures à 650°C (fig.40). La réaction en régime linéaire est par contre fortement influencée par la pression d'azote (fig.41). Sa vitesse est proportionnelle à la pression (fig.42.) D'autre part, le ralentissement de la réaction, observé lorsque celle-ci se prolonge au delà de la partie linéaire, se produit d'autant plus tôt que la pression d'azote est plus faible (fig.41).

1.4. Préparation de nitrure de calcium

Cette étude de la cinétique de la nitruration du calcium nous a permis de préciser les conditions de préparation du nitrure de calcium. Tous les résultats obtenus sur des échantillons traités en vue d'une étude quantitative de la réaction, ont pu être retrouvés pour la nitruration de grenaille ou de copeaux de calcium.

Il s'est confirmé, ainsi que dans le domaine de formation du nitrure quadratique, la réaction se ralentit très rapidement, et qu'il est difficile d'obtenir une nitruration complète du calcium. A plus haute température, il est apparu que même avec du calcium en grenaille, la réaction procède par arrêts et redémarrages successifs. La température permettant d'obtenir une nitruration complète et rapide du calcium se situe entre 650 et 680°C. De plus, il faut avant réaction procéder à un traitement sous vide pour sublimer une certaine quantité de calcium, et détruire le film d'oxyde qui ralentit ou même empêche la réaction.

Cette mise au point des conditions de nitruration de calcium nous a permis de préparer facilement du nitrure de calcium pur. Nous avons ainsi pu étudier ses réactions avec le lithium et le nitrure de lithium, études qui ont conduit à la synthèse d'un nitrure double de lithium et de calcium, de formule LiCaN (82).

De même, nous avons abordé l'étude des réactions du nitrure de calcium avec les métaux de transitions.

2. PROCESSUS ET MECANISMES DE LA REACTION

Tout comme l'oxyde, le nitrure de calcium a un coefficient d'expansion inférieur à l'unité, 0,71 pour la variété quadratique et 0,72 pour la variété cubique. La cinétique de croissance devrait donc être linéaire par formation d'une couche poreuse perméable à l'azote. Or, nous venons de

voir que ceci n'est vérifié que dans un domaine très restreint de température, en dehors duquel la couche est protectrice, et ralentit la réaction.

- Le régime parabolique de formation du nitrure quadratique

Entre la température à partir de laquelle les mesures cinétiques ont pu être effectuées, et celle de transformation du nitrure quadratique en nitrure cubique, que nous avons située vers 650°C, la croissance de la couche de nitrure suit la loi parabolique à constante additive déjà citée :

$$m^2 = k_p t + Cste$$

Ceci indique que la couche formée est protectrice, et que sa croissance relève d'un processus diffusionnel.

Comme l'oxyde, le nitrure de calcium est semi-conducteur de type n à excès de métal. Sa croissance procède donc par diffusion de cations en position interstitielle. Cette diffusion est le processus régulateur de la réaction. Rappelons qu'en régime d'équilibre la vitesse de celle-ci peut être explicitée par :

$$v_1 = V_e \, D \left(\frac{C_i^m - C_i^g}{\varepsilon}\right)$$

où V_e est le volume équivalent du nitrure, D le coefficient de diffusion des cations interstitiels dans le réseau, C_i^m et C_i^g leurs concentrations aux interfaces métal-nitrure et nitrure-gaz, et ε l'épaisseur de la couche, qui est reliée à la prise de masse par unité de surface par $m = d_1 \varepsilon$, d_1 étant la densité réelle du nitrure formé.

Le coefficient de diffusion des ions métal, et leurs concentrations aux interfaces étant indépendants de la concentration en azote à l'interface nitrure-gaz, la vitesse globale de la nitruration doit être indépendante de la pression d'azote, comme l'ont confirmé nos résultats expérimentaux.

La constante additive de la loi de croissance expérimentale, écart à l'origine déjà noté pour la période de croissance diffusionnelle de l'oxyde, peut être attribuée aux mêmes causes que dans l'oxydation, c'est-à-dire à un état de surface imparfait, ou à la préoxydation de l'échantillon.

Ayant un coefficient d'expansion théorique inférieur à l'unité, mais restant protecteur, le nitrure formé en régime diffusionnel est de nature instable. Il est apparu cependant dans cette étude beaucoup plus stable que l'oxyde protecteur précédemment mis en évidence. De plus nous n'avons jamais observé d'accélération de la réaction due à une rupture de cette couche de nitrure comme l'avait observé Antropoff. Enfin, les impuretés introduites par abrasion lors du polissage préalable de la surface, sont sans influence sur la structure du réseau. Le faible accroissement du taux d'expansion du nitrure par rapport à celui de l'oxyde ne permet cependant pas d'expliquer cette diminution des tensions dans la couche, cela d'autant plus, que dans le domaine de croissance du nitrure cubique, qui a un coefficient d'expansion du même ordre de grandeur, les couches protectrices formées seront très instables. Il apparaît donc, une fois de plus, que la valeur du coefficient d'expansion n'est pas seule représentative du caractère des couches formées dans les réactions métal-gaz.

- Le régime linéaire de formation du nitrure cubique

Dans le domaine de formation du nitrure cubique, la réaction suit un régime cinétique différent de celui décrit précédemment pour la croissance du nitrure quadratique. Le fait que le changement dans la cinétique de nitruration, correspondant à la transformation du nitrure de calcium, n'ait jamais été mentionné jusqu'ici, peut être attribué à la présence de traces résiduelles d'oxygène dans l'azote utilisé dans les travaux précédents. L'étude de l'influence de la pureté du gaz sur la cinétique de la réaction, a montré que ce phénomène

n'apparaît que dans la nitruration par de l'azote pur.

Dans ce cas la réaction présente une cinétique linéaire suivant la loi :

$$m = k_1 t + Cste$$

La constante additive est négative parce que ce régime linéaire ne débute pas à l'instant initial. La vitesse de réaction commence d'abord par décroître en fonction du temps.

Ceci indique que la couche initiale de nitrure formé sur le métal est protectrice. Mais les tensions apparaissant dans cette couche sont grandes, et elle est tres instable. Elle se fissure rapidement, d'où l'accélération de la réaction jusqu'au régime linéaire. Comme pour la couche de nitrure quadratique, cette couche initiale protectrice croît par diffusion cationique, ce que confirme le fait observé expérimentalement, que sa vitesse de croissance est indépendante de la pression d'azote (fig.40).

Nous avons vu pour l'oxydation du calcium, que le régime linéaire observé ne correspond pas à un régime d'interface métal-gaz, de par l'existence d'une mince couche protectrice à la surface du métal.

Pour la nitruration, par contre, la cinétique linéaire est due à un régime d'interface métal-gaz dont le processus directeur de la vitesse est l'adsorption du gaz sur le métal. En effet, nous avons observé que la constante de vitesse linéaire k_1 est proportionnelle à la pression d'azote dans tout le domaine de pression étudié (fig.42). L'influence de la pression sur la vitesse de la réaction, résultant de ce processus, peut être expliquée si nous reprenons en détail, comme nous l'avons fait pour l'oxydation, le mécanisme d'une réaction d'interface gaz-métal. Deux processus sont cette fois-ci à considérer :

1 - L'adsorption du gaz

à la surface du métal suivant :

$$S + N_2 \longrightarrow (S... N_{2\ ads})$$

si nous reprenons le modèle d'adsorption moléculaire : La vitesse de ce processus est

$$V_a = \frac{dn_a}{dt}$$

où dn_a est le nombre de molécules de gaz adsorbées par unité de surface.

2 - Le processus réactionnel

à l'interface métal-gaz

$$3\ Ca^{\circ} + N_{2\ ads} \longrightarrow 3\ Ca^{++} + 2\ N^{---}$$

Le composé formé est tel que la surface du métal reste toujours au moins partiellement en contact avec le gaz . Cela est réalisé pour les composés volatils et les composés poreux.

La réaction se limite donc à deux processus interfaciaux. Comme nous l'avons vu précédemment, si le processus réactionnel est le processus limitant de la nitruration, il y a équilibre d'adsorption, et la vitesse de réaction est proportionnelle à la concentration de gaz adsorbé, donc fonction homographique de la pression de celui-ci. Si par contre l'adsorption est le processus limitant, la vitesse de la réaction devient celle de l'adsorption :

$$V = \frac{dm}{dt} = k_1 = d_1 \cdot V_e \cdot \frac{dn_a}{dt}$$

Dans ce cas toutes les molécules gazeuses adsorbées disparaissent immédiatement par réaction, et la vitesse de la réaction est alors proportionnelle au nombre N de molécules frappant la

surface,et au nombre de sites possibles d'adsorption S_o :

$$\frac{dn_a}{dt} = k'. S_o. N$$

Le nombre de chocs étant proportionnels à la pression, on a :

$$\frac{dm}{dt} = d_1. V_e. k'. k". S_o. P = k_o. P$$

Ainsi,l'influence de la variation de la pression sur la constante k_1 de nitruration en régime linéaire (fig.42),montre bien que celle-ci procède d'un mécanisme réactionnel d'interface métal-gaz dont l'adsorption de l'azote à la surface du métal est le processus directeur de la vitesse.

De plus,l'examen des vitesses de sublimation du calcium au cours de cette période confirme ce mécanisme, qui suppose un contact direct entre la surface nue du métal et l'atmosphère gazeuse. En effet,après arrêt de la nitruration, et mise sous vide de l'échantillon à la même température, la sublimation débute dès que la pression résiduelle devient inférieure à 10^{-3} mm de mercure environ.

Ce régime linéaire ne se prolonge pas jusqu'à la fin de la réaction. Un net ralentissement de la réaction est observé après quelques heures. L'allure des courbes cinétiques montre que la nitruration passe de la formation d'une couche poreuse à la formation d'une couche protectrice. Ceci est confirmé par les essais de sublimation de calcium pour des échantillons ayant atteint cette période de formation de couche protectrice, c'est-à-dire après arrêt de l'expérience pendant la période quasi-stationnaire de la réaction (à 695°C par exemple). Dans ce cas,la sublimation ne débute qu'après 30 mn environ de chauffage,à une pression inférieure à 10^{-5} mm de mercure.

Si le passage d'une couche protectrice à une couche poreuse est fréquemment observé, (par exemple pour l'uranium (21) le niobium (83) etc...) et facilement concevable,il

n'est pas connu jusqu'ici de transformation inverse, c'est-à-dire de passage d'une couche poreuse, (c'est-à-dire ayant un coefficient d'expansion inférieur à l'unité) à une couche compacte,dans le domaine des couches épaisses. L'examen des courbes expérimentales de gain de masse,et le fait,que le ralentissement de la cinétique soit atteint pour des épaisseurs de la couche d'autant plus faibles que la température est plus élevée, ou que la pression est plus faible, nous amènent à penser à l'intervention dans le mécanisme de la réaction,de la tension de vapeur du calcium, déjà forte à ces températures (10^{-2} mm de mercure à 600°C). Le métal n'étant couvert, pendant la période linéaire, que d'une couche partielle,il peut s'établir au-dessus de l'interface métal-gaz,et dans la porosité de la couche de nitrure,une certaine tension de vapeur de calcium. Celle-ci peut diffuser dans la couche de nitrure,et ne réagir avec l'azote qu'à une certaine distance de l'interface,en bloquant les pores de la couche. La possibilité d'une telle diffusion de vapeur de métal dans un gaz avec un front de réaction distant de la surface d'évaporation a été étudiée par Turkdogan (84),qui a même mis en évidence un effet de pompage réactionnel favorisant la sublimation. Cette réaction des vapeurs de calcium dans la couche de nitrure a donc pour effet de diminuer la porosité de celle-ci.

Au début de la réaction cette diminution de la porosité est négligeable,et n'influence pas la cinétique. Tout au plus devons-nous envisager, si nous explicitons la vitesse de réaction en concentrations, d'introduire un terme tenant compte de la quantité de calcium réagissant sous forme vapeur. Au bout d'un certain temps par contre ce processus secondaire peut intervenir dans la cinétique de la réaction. La vitesse de croissance de la couche poreuse, donc la vitesse de gain de masse de l'échantillon, peut être considérée proportionnelle à sa porosité :

$$\frac{dm}{dt} = k_1 N \qquad (1)$$

Si la porosité diminue la vitesse de réaction diminue pareillement. Cette diminution de la porosité peut être posée, en première approximation proportionnelle à la prise de masse, une fraction de celle-ci intervenant dans le blocage des pores :

$$- \frac{dN}{dt} = k_2 \, dm \qquad (2)$$

Dans l'hypothèse du blocage des pores par une réaction avec la vapeur de calcium, la constante de vitesse k_2 serait donc fonction de la pression de vapeur du calcium.

Les équations (2) et (3) permettent d'écrire la vitesse de diminution du nombre de pores :

$$- \frac{dN}{dt} = k_1 \, k_2 \, N = k_3 \, N \qquad (3)$$

avec $$k_3 = k_1 \, k_2 \qquad (4)$$

L'intégration de l'équation (3) donne la variation de la porosité au cours du temps :

$$\text{Log} \frac{N}{N_o} = - k_3 \, t \qquad (5)$$

$$N = N_o \, e^{-k_3 t} \qquad (6)$$

N_o étant le nombre de pores à l'instant initial, c'est-à-dire au moment où le processus de blocage des pores interfère avec la cinétique de la réaction. N_o définit en somme une "porosité critique" en dessous de laquelle la réaction avec le calcium vapeur est négligeable devant la croissance de la couche. La variation de la tension de vapeur du calcium avec la température étant plus forte que celle de la vitesse de croissance de la couche poreuse (fig.45) cette porosité critique devrait être atteinte d'autant plus tôt que la température est plus élevée. Ceci est bien confirmé par nos résultats expérimentaux (fig.37).

En tenant compte de la variation du nombre de pores au cours du temps, la vitesse de gain de masse devient :

$$\frac{dm}{dt} = k_4 \, e^{-k_3 t} \qquad (7)$$

avec $$k_4 = N_o \, k_1 \qquad (8)$$

et l'équation de la courbe cinétique

$$m = k_5 \, (1-e^{-k_3 t}) \qquad (9)$$

avec $$k_5 = \frac{k_4}{k_3} \qquad (10)$$

Nous avons constaté qu'une équation du type

$$m = k' \, (1 - e^{-k'' t}) \qquad (11)$$

était bien représentative des isothermes expérimentales de prise de masse, et pu déterminer à l'aide d'un calculateur analogique les valeurs des constantes k' et k" pour les courbes obtenues à différentes températures (fig.43 et 44).

Les équations 4, 8 et 11 montrent que ces constantes, équivalentes de k_5 et k_3, sont égales respectivement à :

$$k' = \frac{N_o}{k_2} \qquad \text{et} \qquad k'' = k_1 \, k_2$$

d'où $$k_2 = \frac{N_o}{k'} \qquad (12)$$

et $$k_1 = \frac{k''}{k_2} = \frac{k'k''}{N_o} \qquad (13)$$

Ainsi donc, connaissant k' et k" déterminées à partir des courbes expérimentales, nous pouvons calculer, aux coefficients $1/N_o$ et N_o près, les valeurs des constantes de vitesse k_1 et k_2. Celles-ci représentent, d'après les hypothèses

de départ du mécanisme étudié (équa.1 et 2), respectivement la vitesse du processus réactionnel de croissance de la couche poreuse, et la vitesse de diminution de la porosité par blocage des pores.

La première de ces constantes de vitesse k_1, doit donc être proportionnelle à la constante de croissance linéaire k_l du processus de croissance non perturbé par le blocage des pores. La seconde k_2 a été supposée fonction de la tension de vapeur du calcium.

Nous avons représenté dans la figure 45 les variations en fonction de la température, suivant une représentation d'Arrhénius, des constantes de vitesse k_1 et k_l, de la pression de vapeur du calcium, et de la constante de vitesse k_2. Nous voyons que la première des deux conditions énoncées ci-dessus auxquelles conclut le mécanisme proposé, à savoir la proportionnalité de k_1 à k_l, est bien satisfaite. Pour la deuxième, c'est-à-dire la relation entre la vitesse de blocage des pores et la pression de vapeur du calcium, la représentation graphique suggère une relation simple du type proportionnalité.

Il semble donc, que le mécanisme que nous venons de proposer pour expliquer le ralentissement de la réaction en régime linéaire, représente assez bien le phénomène. Evans (85) avait proposé pour expliquer le régime cinétique asymptotique de croissance de films minces protecteurs, un mécanisme d'autoblocage des pores, le blocage étant dû à l'augmentation du volume du composé par rapport à celui du métal disparu, au cours de la croissance de ce composé. Ce mécanisme ne peut évidemment être appliqué ici, et seule l'intervention d'un processus secondaire, peut expliquer le blocage des pores d'une couche de composé à coefficient d'expansion inférieur à l'unité. Il serait évidemment intéressant de pouvoir élargir l'application du modèle proposé, à d'autres réactions pouvant présenter un phénomène analogue à celui que nous venons de mettre en évidence.

Une étude de la nitruration du magnésium,aux températures où celui-ci a une forte tension de vapeur, a été entreprise pour ce but.

La couche compacte dont nous venons de décrire le mécanisme de formation est évidemment dans un état instable. Comme la couche protectrice initiale formée au début de la nitruration elle se fissure très rapidement. Une accélération de la réaction s'en suit; celle-ci atteint un second régime linéaire à vitesse inférieure à celle du premier. Ceci est dû au fait que la surface réactionnelle libérée par fissuration,est inférieure à la surface initiale. Ce second régime linéaire présente très rapidement un ralentissement identique à celui que nous venons de décrire.

- Conclusion

En résumé, cette partie nous a permis de mettre en évidence,et d'étudier deux régimes cinétiques distincts en fonction de la température,dans la nitruration du calcium. Le passage d'un régime à l'autre correspond à la transformation allotropique du nitrure formé. Dans la cinétique de croissance du nitrure cubique,l'existence d'un régime asymptotique de croissance d'une couche épaisse poreuse a été observée et étudiée. Ce phénomène n'avait pas été signalé jusqu'ici dans ce domaine de l'étude des réactions gaz-métal. L'étude de l'influence des impuretés dans l'azote sur la réaction nous a permis de montrer pourquoi la transformation de la cinétique, et cette anomalie dans la croissance du nitrure,n'ont pas été observées.

L'étude de la réaction du calcium avec l'air va d'ailleurs nous permettre de préciser l'influence des traces d'oxygène sur la nitruration.

L'OXYDATION PAR 'L'AIR

Bien qu'il semble naturel d'envisager dans l'étude de l'oxydation d'un métal, sa réaction avec l'air, celle-ci n'a pas été souvent examinée, et en particulier n'a pas été abordée pour le calcium. Ceci peut être dû au fait que les problèmes soulevés par le cas plus simple d'oxydation par l'oxygène pur sont encore loin d'être tous résolus. Comme nous l'avons rappelé, dans l'introduction de la présente étude, les travaux traitant de l'oxydation par l'air considèrent souvent l'azote comme diluant de l'oxygène, et le supposent sans intervention directe dans la réaction. Ceci ne peut évidemment pas être envisagé aussi simplement pour le calcium, l'oxydation, la nitruration et l'oxydation du nitrure étant simultanément possibles.

Seule l'oxydation par l'air du magnésium, dont nous avons vu que le comportement est très voisin de celui du calcium, a été examinée dans ce sens.

Elle a été étudiée par Terem (86) sur du magnésium en poudre, par Belin et Ferran (87) et, plus récemment, par Darras et Païdassi (88) dans leur importante étude des réactions du magnésium en atmosphères humides.

Nous avons mené l'étude de l'oxydation du calcium par l'air dans des domaines de températures, et avec des conditions de préparation des échantillons permettant une étude comparative avec l'oxydation et la nitruration.

1 - RESULTATS EXPERIMENTAUX

1.1. Oxydation par l'air

Les parties précédentes consacrées à l'oxydation et la nitruration du calcium nous ayant révélé le rôle important du traitement de la surface métallique sur leur cinétique, nous avons repris l'étude de l'influence de celui-ci sur la réaction avec l'air. Comme précédemment les traitements suivants ont été mis en oeuvre :

1 - Polissage mécanique aux papiers abrasifs à base d'émeri ou de carbure de silicium.

2 - Polissage mécanique comme pour 1° suivi de la sublimation de la couche superficielle de métal.

Les résultats obtenus montrent que l'influence du traitement de surface sur l'oxydation par l'air du calcium est semblable à celle observée sur la nitruration. Pour les deux types de préparations des échantillons mentionnés, l'allure générale des isothermes de gain de masse est la même. La réaction suit une loi cinétique parabolique (fig.46) à constante additive (fig.47) :

$$m^2 = k_p t + Cste$$

Comme pour la nitruration le traitement de surface avant réaction ne modifie pas cette cinétique, mais seulement les valeurs des vitesses : l'oxydation par l'air d'un échantillon uniquement poli est plus lente que celle d'un échantillon poli puis sublimé. L'influence de la nature de l'abrasif de polissage sur les vitesses de réaction, mise en évidence au cours de l'oxydation par l'oxygène, ne se manifeste plus pour l'oxydation par l'air. Les valeurs des vitesses de réaction sont identiques pour des surfaces polies à l'émeri ou au carbure de silicium.

L'examen des échantillons après oxydation montre que ceux-ci sont recouverts de deux couches régulières : l'une sombre compacte et adhérente au métal, l'autre blanche et friable, plus mince, du côté gaz. La couche interne s'hydrolyse avec dégagement d'ammoniac. Cette propriété a été mise à profit pour doser la quantité d'azote fixé , alors que les isothermes de gain de masse donnent la masse totale,azote plus oxygène.

Afin de pouvoir établir une comparaison de l'oxydation,de la nitruration et de l'oxydation par l'air du calcium, l'étude cinétique de cette dernière a été effectuée,comme pour les études précédentes,sur des échantillons polis mécaniquement puis sublimés.

La loi cinétique parabolique est entièrement représentative de la réaction du calcium avec l'air, jusque vers 675°C. En-dessous de ces températures elle se poursuit pendant des durées d'expériences très longues sans qu'aucune accélération ne soit notée :

par exemple 90 h à 655°C

Mais à partir de 675°C ce régime parabolique ne se prolonge plus jusqu'à la fin de l'expérience. La réaction s'accélère au bout de quelques heures pour suivre ensuite un régime linéaire rapide. Comme pour l'oxydation catastrophique cette accélération se produit après des durées variables du régime parabolique, et sans relation apparente avec les gains de masse pour des échantillons préparés et oxydés dans des conditions identiques. Ainsi les isothermes A et B de la figure 1 sont relatives à deux échantillons polis à l'émeri puis sublimés avant l'oxydation par l'air à 675°C.

Les constantes de vitesses k_p déterminées à partir des représentations des carrés des gains de masse en fonction du temps (fig.47) suivent la relation d'Arrhénius (fig.48), et permettent de déterminer l'énergie d'activation de la réaction en régime parabolique soit :

E_p = 47 Kcal/mole.

Après l'accélération de la réaction qui suit la période parabolique aux températures supérieures à 675°C, celle-ci se termine par un régime linéaire qui correspond à l'oxydation non plus superficielle, mais de la masse de l'échantillon. La réaction conduit alors principalement à la formation d'oxyde. Le dosage montre que les quantités d'azote fixé avant l'accélération de la réaction, c'est-à-dire en fin de régime parabolique, et après quelques heures en régime linéaire sont sensiblement équivalentes. Les vitesses mesurées au cours de ce régime final sont peu reproductibles et des essais répétés à une même température conduisent à une dispersion des valeurs ne permettant plus une étude quantitative de la réaction à ce stade.

Nous avons vu dans les études précédentes que, outre l'influence de la température, celle de la pression du gaz sur les vitesses de la réaction permet d'obtenir des éléments susceptibles de préciser le mécanisme de la réaction. C'est pourquoi il nous a paru intéressant d'étudier les réaction du calcium avec des mélanges oxygène-azote de compositions différentes de celle de l'air.

1.2. Oxydation par des mélanges oxygène-azote de composition variable :

L'étude de cette influence de la composition gazeuse sur la cinétique de la réaction a été effectuée principalement dans le domaine précédemment déterminé où celle-ci suit un régime parabolique tout au long de la durée de l'expérience, c'est-à-dire en dessous de 675°C. En effet au dessus de cette température, quel que soit le mélange gazeux réagissant, la réaction présente une accélération suivie d'un régime linéaire. Celle-ci semble atteinte d'autant plus vite que le mélange oxydant est plus riche en oxygène.

En plus de l'air, nous avons donc tracé trois séries d'isothermes relatives à des oxydations par des mélanges à 10 % (fig.49) 50 % (fig.50) et 75 % (fig.51) d'oxygène.

Il est apparu que la composition du mélange gazeux réagissant est sans influence sur l'allure cinétique de la réaction.

Dans tous les cas celle-ci suit une loi parabolique très voisine de celle observée pour l'oxydation par l'air (fig.49, 50 et 51). De plus, la vitesse de réaction est indépendante de la composition de l'atmosphère oxydante, et ce à toutes les températures étudiées. Les figures 52, 53 et 54 reportent les isothermes obtenues à différentes températures pour tous les mélanges utilisés, air y compris. Une légère diminution de la vitesse de réaction pour les mélanges à forte teneur en oxygène, peut être notée, mais aucune conclusion absolue ne peut être déduite de cette variation qui est très faible, et se confond souvent avec le domaine des erreurs expérimentales. Sur la figure 53 a été ajoutée l'isotherme de nitruration à la même température (600°C) relative à la nitruration d'un échantillon poli et sublimé, par de l'azote commercial contenant des traces d'oxygène résiduel. La vitesse de nitruration est dans ce cas peu différente de celle d'oxydation par les mélanges oxygène-azote.

Pour les mélanges à 75 % d'oxygène l'accélération de la réaction après la période intiale parabolique, qui se produit dans l'air à partir de 675°C a pu être observée, mais d'une manière non systématique dès 655°C (courbes A et B fig.51).

Le dosage des quantités d'azote fixé après un même temps de réaction, 20 heures en régime parabolique, avec les mélanges à composition variable, a montré que celles-ci sont sensiblement indépendantes de la composition de l'atmosphère oxydante.

1.3. Oxydation du nitrure de calcium

Les données thermodynamiques (91) de la réaction

$$Ca_3 N_2 + \frac{3}{2} O_2 \longrightarrow 3\ CaO + N_2$$

nous permettent de calculer les pressions à l'équilibre dont les valeurs correspondent à un rapport caractérisé par

$$\log \frac{P_{N_2}}{P_{O_2}^{3/2}} \quad \# \quad 80$$

à 635°C par exemple.

Cette réaction s'effectue donc dans le sens d'oxydation du nitrure avec un gain de masse.

Cette possibilité d'oxydation du nitrure de calcium pouvant avoir une incidence sur l'oxydation du calcium par l'air il est intéressant de l'étudier dans le même domaine de température que celle-ci.

Il s'est malheureusement révélé très difficile d'étudier cette oxydation du nitrure dans des conditions permettant une comparaison avec les autres réactions du calcium vues précédemment. Il faudrait en effet opérer sur des échantillons massifs de nitrure. Ceux-ci peuvent être obtenus soit par frittage de poudre de nitrure soit par fusion. Ces opérations sont difficilement réalisables en raison de la grande réactivite avec l'humidité et l'oxygène, du nitrure. De plus, il est douteux que la densité du fritté obtenu dans le premier cas soit proche de la densité théorique du nitrure. Nous avons donc préféré étudier l'oxydation d'une couche de nitrure sur substrat métallique, après formation de celle-ci par nitruration du métal de base.

Les résultats obtenus (fig.55) montrent que l'oxydation du nitrure suit sensiblement une loi linéaire rapide.

Mais cette étude ne peut rester que qualitative à cause de la dispersion des valeurs des vitesses de réaction à une même température. Ceci peut être dû à la structure poreuse du nitrure lorsque celui-ci est formé en régime linéaire. Il n'est en effet pas possible dans ces cas de contrôler l'état de surface. L'oxydation d'une couche compacte, formée par diffusion dans le domaine de croissance du nitrure quadratique, suit elle-aussi une loi linéaire. Mais, comme la couche obtenue n'est jamais très épaisse du fait de sa faible vitesse de formation, la réaction montre très rapidement un changement d'allure qui correspond à l'oxydation du substrat métallique.

La loi linéaire observée pour l'oxydation du nitrure de calcium peut être justifiée par la valeur du coefficient d'expansion de l'oxyde par rapport au nitrure (0,89). Il est légitime de penser que la réaction procède d'un processus d'interface solide-gaz comme pour la nitruration du calcium massif.

1.4. Comparaison avec l'oxydation et la nitruration

Les essais d'oxydation, de nitruration et d'oxydation par l'air ayant été effectués sur des échantillons de calcium ayant subi des traitements de surface identiques il est possible de comparer ces trois réactions. Comme il est apparu qu'il se formait aussi bien au cours de l'oxydation, de la nitruration, que de l'oxydation par l'air, des couches compactes et protectrices, contrairement aux règles de Pilling et Bedworth, il est intéressant de comparer les stabilités et les vitesses de croissance de celles-ci.

Nous avons rassemblé dans les figures 56, 57 et 58 les isothermes relatives aux réactions du calcium avec l'oxygène, l'azote et l'air à 600, 635 et 655°C

Si nous comparons les vitesses de croissance

des couches protectrices formées dans les trois cas, c'est-à-dire avant leur rupture et l'accélération de la réaction qui s'en suit, nous constatons que la vitesse de réaction avec l'air est comprise entre celle de nitruration et celle d'oxydation d'échantillons polis à l'émeri.

Elle reste légèrement inférieure à celle d'oxydation d'échantillons polis au carbure de silicium dont nous avons vu que la vitesse est plus grande que pour l'oxydation d'échantillons polis à l'émeri.

Pour comparer la stabilité des couches compactes formées au cours des trois réactions il faut tout d'abord rappeler que pour la nitruration du calcium il y a lieu de distinguer le domaine de formation du nitrure quadratique, c'est-à-dire en-dessous de 650°C, de celui de formation du nitrure cubique.

Dans le premier domaine de température, la couche de nitrure quadratique formée est d'une remarquable stabilité, puisqu'aucune accélération de la réaction, provoquée par sa fissuration n'est jamais remarquée. Cette remarquable stabilité s'étend même aux couches formées sur des échantillons non traités, c'est-à-dire sur des surfaces très imparfaites. Au-dessus de 650°C par contre la couche de nitrure cubique n'est stable qu'aux premiers instants de la réaction, et se fissure très rapidement.

La couche protectrice d'oxyde formée au cours de la réaction du calcium avec l'oxygène est, elle, beaucoup plus instable. Elle est très sensible à l'état de la surface métallique. Ainsi, elle se fissure presque immédiatement sur des échantillons non polis. De plus, elle est très sensible aux impuretés apportées par le polissage abrasif de la surface, les particules abrasives créant des centres de tension, donc de rupture dans la couche. Dans les meilleures conditions de préparation de la surface métallique, la couche protectrice d'oxyde

ne se fissure qu'après quelques dizaines d'heures,entraînant l'oxydation catastrophique. Rappelons enfin,que la vitesse de croissance de cette couche d'oxyde varie suivant la nature des impuretés abrasives présentes à la suite du polissage de la surface.

La couche compacte formée au cours de l'oxydation par l'air est, elle, aussi stable que la couche de nitrure, puisque même après des expériences de 90 heures, aucune fissuration n'est remarquée, et ce à des températures où la couche d'oxyde compacte ne reste compacte qu'environ 20 heures. Comme la couche de nitrure,elle est insensible à la nature des impuretés introduites par polissage, tant pour sa cohésion que pour sa vitesse de croissance. Sa stabilité diminue lorsque la température augmente comme dans le cas de l'oxyde protecteur,mais contrairement au nitrure qui après 650°C ne reste compact qu'un temps très court. Ainsi,vers 675°C elle se fissure assez rapidement,les épaisseurs atteintes devenant plus importantes.

Nous remarquons donc,que la couche protectrice formée au cours de l'oxydation par l'air présente de par sa cohésion et sa vitesse de croissance, un caractère intermédiaire entre celles formées au cours de l'oxydation par l'oxygène, et au cours de la nitruration.

2. PROCESSUS ET MECANISMES DE LA REACTION

- Etude cinétique

L'examen des échantillons suggère que, au cours de l'oxydation du calcium par l'air, il se forme sur le métal une couche de nitrure qui s'oxyde à l'interface externe. Ce mécanisme,qui semble le plus naturel,a été proposé d'ailleurs par Terem (86) et par Belin (86) pour expliquer l'oxydation par l'air du magnésium.

Malheureusement, il est en contradiction avec les observations relatives à la cinétique de la réaction.

En effet s'il en était ainsi nous serions en présence du modèle pseudolinéaire de Loriers (44) appliqué à la transformation par réaction chimique d'une couche protectrice de nitrure en une couche poreuse d'oxyde. Dans ce cas l'allure des courbes cinétiques dépend, comme l'a montré Haycock (46) des valeurs relatives des constantes de vitesses K_p de croissance de la couche interne, et K_l de transformation en couche poreuse. Les essais préliminaires relatifs à l'oxydation du nitrure de calcium nous ont montré que la vitesse de celle-ci est grande. Les isothermes d'oxydation par l'air devraient donc après un court début d'allure parabolique tendre vers un régime linéaire rapide. Les courbes expérimentales montrent qu'il n'en est pas ainsi, et que, au contraire, la constante de vitesse d'oxydation de la couche interne est très faible, puisque ces courbes gardent tout au long de la réaction une allure parabolique.

Le très bon accord entre les courbes expérimentales et une loi parabolique, comme le montre la représentation des carrés des gains de masse en fonction du temps, montre que la réaction externe peut même être considérée comme une réaction secondaire ne perturbant que faiblement la loi cinétique de croissance de la couche compacte.

De plus, si le modèle pseudolinéaire est représentatif du phénomène, la vitesse d'oxydation de la couche protectrice de nitrure en une couche d'oxyde poreux devrait être fonction de la pression partielle d'oxygène. Les résultats relatifs à l'oxydation par des mélanges oxygène-azote à concentrations respectives variables montrent que l'influence de la pression d'oxygène sur la cinétique de la réaction est au contraire quasi inexistante.

Enfin, la vitesse de croissance de la couche interne de nitrure étant régie par un processus diffusionnel indépendant de la pression d'azote, la vitesse d'oxydation par l'air devrait être sensiblement la même que celle de la

nitruration, or elle est notablement plus faible. L'énergie d'activation de croissance de cette couche est elle-aussi inférieure à celle de nitruration.

- formation d'une phase mixte du type oxynitrure

Ces observations, ainsi que celles relatives à la cohésion de la couche protectrice formée à la surface du calcium par oxydation par l'air, nous amènent donc à penser que cette couche n'est pas du nitrure, mais une phase mixte du type oxynitrure Ca-O-N. Dans ce cas la couche interne n'a plus les propriétés du nitrure et en particulier peut s'oxyder beaucoup plus lentement.

Richardson et coll (90) ont signalé dans une publication récente, l'existence d'un oxynitrure Ca-O-N du type solution solide de $Ca_3 N_2$ dans CaO. Sa structure est celle de CaO, cubique faces centrées, avec une légère augmentation du paramètre cristallin. Il est brun sombre, de nature ionique s'hydrolysant facilement.

L'étude de la structure de la couche protectrice que nous avons observée au cours de l'oxydation du calcium par l'air montre que celle-ci est identique à celle mentionnée par Richardson : cubique faces centrées. Nous avons déterminé les paramètres cristallins de cette couche et de la couche externe d'oxyde blanc, par diffraction aux rayons X (raie Kα du Co) en montage Debye-Scherrer. Les valeurs obtenues ont été comparées à celle de CaO. La littérature donne pour le paramètre cristallin de CaO des valeurs comprises entre 4,768 Å et 4,809 Å (92). Nous avons trouvé :

$$a = 4{,}820 \pm 0{,}005 \text{ Å} \quad \text{pour l'oxynitrure}$$

$$a = 4{,}800 \pm 0{,}002 \text{ Å} \quad \text{pour l'oxyde blanc}$$

cette dernière valeur étant égale à celle déterminée pour CaO obtenu par décomposition thermique de carbonate de calcium.

Ces deux valeurs sont très nettement distinctes, leur différence étant d'un ordre de grandeur supérieur à celui des erreurs expérimentales. Pour l'oxynitrure les raies sont larges, moins contrastées par rapport au fond continu d'où l'erreur plus importante.

La composition de l'oxynitrure est moins facile à déterminer car il est malaisé de l'isoler. Il est en effet très difficile de détacher la couche d'oxynitrure sans entraîner du métal, et de plus d'éliminer les traces d'oxyde blanc externe dont elle est recouverte. Nous avons néanmoins évalué, en dosant l'ammoniac dégagé par hydrolyse, la quantité d'azote fixé, par rapport à la prise de masse totale pour la formation de cette couche d'oxynitrure.

Nous avons ainsi pu estimer à 8 à 10.10^{-2} le nombre de moles de nitrure par rapport au nombre total de moles de calcium dans l'oxynitrure.

Ces observations sont très voisines de celles de Richardson qui a noté une variation du paramètre cristallin de :

$a = 4,809$ Å pour CaO pur

à $a = 4,84$ Å pour un oxynitrure

contenant 7.10^{-2} moles de $Ca_3 N_2$ par rapport au nombre total de moles de Ca.

Cette étude de la structure de la couche compacte formée au cours de l'oxydation du calcium par l'air confirme donc bien que celle-ci n'est pas du nitrure mais une phase mixte du type oxynitrure.

Nous pouvons rapprocher ces résultats des observations effectuées récemment par Gilles (93) au cours de la réaction du zirconium à 600°C en atmosphère d'azote contenant des traces d'eau. Il mit en évidence une phase de structure

voisine de la zircone cubique, correspondant à un oxynitrure de zirconium dont il n'a pu déterminer la composition. De même Guerlet (94) mit en évidence au cours de la réaction de l'anhydride carbonique sur le carbure de zirconium, un oxycarbure ayant la même structure que la zircone quadratique et des paramètres cristallins légèrement plus élevés :

$a = 5,109$ Å
$b = 5,183$ Å — pour l'oxycarbure

$a = 5,095$
$b = 5,166$ — pour la zircone

Enfin, Collongues et coll. (95) constatèrent la formation de l'oxynitrure d'aluminium δ au cours de la fusion à l'air de l'alumine.

La mise en évidence de la formation d'une couche d'oxynitrure au cours de l'oxydation du calcium par l'air justifie par ailleurs la valeur de l'énergie d'activation de cette réaction, valeur intermédiaire entre celle de nitruration, et celle d'oxydation.

La couche protectrice d'oxynitrure croît par diffusion cationique interstitielle.

Examinons en détail le mécanisme de cette diffusion des cations en positions interstitielles dans le réseau du composé au cours de sa croissance. Deux modes de diffusion interstitielle sont possibles (89). La diffusion interstitielle directe, qui suppose que les cations diffusants passent de sites interstitiels en sites interstitiels, et la diffusion interstitielle indirecte, qui suppose que les cations passent d'un site interstitiel à un site de substitution du réseau en chassant l'ion qui l'occupait. L'énergie d'activation de cette diffusion interstitielle peut être considérée comme étant la somme d'un terme de formation ΔH_f, et d'un terme de migration

ΔH_m (89). Les valeurs de ces termes sont déterminées par les forces de cohésion du réseau. Celles-ci sont évidemment différentes dans l'oxyde et le nitrure,et les énergies d'activation de diffusion dans ces réseaux sont aussi différentes. Nous avons observé que celle de diffusion dans le nitrure est très supérieure à celle de diffusion dans l'oxyde. Dans une phase mixte, du type oxynitrure,cette énergie d'activation devrait donc être intermédiaire entre celle dans le nitrure et celle dans l'oxyde. Nos résultats expérimentaux confirment ceci, puisque nous avons trouvé respectivement 155, 47, et 36,5 Kcal/mole pour les croissances diffusionnelles des couches compactes dans la nitruration, l'oxydation par l'air, et l'oxydation par l'oxygène pur.

- Conclusion

Ainsi donc,l'étude de l'oxydation du calcium par l'air nous a permis de mettre en évidence la formation d'une couche protectrice d'oxynitrure, de structure identique à celle de l'oxyde pur.

Il n'est pas impossible que le film de préoxydation,dont nous avons observé la formation au début de cette étude,contienne de l'oxynitrure mais nous n'avons pu y mettre en évidence la présence d'azote. Ceci peut être dû aux très faibles épaisseurs de ce film, la quantité d'ammoniac dégagée par son hydrolyse étant inférieure à la sensibilité de notre méthode d'analyse (réactif de Nessler).

Remarquons aussi que la diminution de vitesse de nitruration que provoquent les traces d'oxygène résiduelles dans l'azote, ainsi que nous l'avons observé,peut être attribuée à la formation partielle d'une pellicule d'oxynitrure au cours de la réaction.

Nous avons vu que la formation d'un oxynitrure au cours de la réaction d'un métal avec l'air a été observée

aussi pour le zirconium et l'aluminium. De plus nous pouvons noter que Darras et Païdassi, qui avaient mis en évidence la formation d'une couche protectrice analogue dans la nitruration du magnésium par l'azote humide avaient été amenés, pour rendre compte de la cinétique de la réaction, à supposer que cette couche était formée partiellement de nitrure, bien que l'étude radiocristallographique ne leur ait jamais permis de déceler du nitrure dans les pellicules formées.

CONCLUSION

La présente étude consacrée aux réactions du calcium avec l'oxygène, l'azote et l'air nous a montré que dans tous les cas la cinétique de ces réactions est plus compliquée que ne le laissent prévoir les règles de Pilling et Bedworth. Nous nous sommes donc attachés à dégager les différentes étapes de ces réactions, à en déterminer les mécanismes, et à mettre en évidence les différents facteurs pouvant avoir une influence sur leur cinétique.

Ainsi, pour l'oxydation du calcium il est apparu qu'il se forme à la surface du métal une couche protectrice d'oxyde non stoechiométrique dont la croissance, puis la rupture déterminent deux régimes cinétiques successifs. Au début de la réaction le processus directeur de sa vitesse est la croissance de cette couche protectrice. Nous avons montré que celle-ci suit une cinétique du type "pseudolinéaire" correspondant à la croissance en régime diffusionnel d'une couche protectrice, qui recristallise simultanément à l'interface externe en une couche poreuse. Nos résultats nous ont amenés à poser dans ce modèle que la vitesse de cette recristallisation n'est pas constante, mais fonction des tensions apparues dans la couche protectrice, c'est-à-dire de son épaisseur.

A ce régime cinétique intial succède une brusque accélération de la réaction et un régime linéaire rapide. Cette accélération est due à la rupture de la couche protectrice. Nous avons constaté que la cohésion de celle-ci dépend beaucoup

de la préparation de la surface de l'échantillon, et en particulier des impuretés abrasives consécutives au polissage de l'échantillon.

Nous avons montré enfin, que le régime linéaire final n'est pas un régime d'interface métal-gaz, mais un régime d'interface oxyde-gaz dont le processus directeur est l'adsorption du gaz à l'interface externe d'une mince pellicule d'oxyde protecteur subsistant à la surface de l'échantillon, suivant le modèle d'Evans.

Pour la nitruration du calcium nous avons constaté l'influence très grande de la pureté de l'azote sur la cinétique de la réaction. Ceci nous a amené à effectuer l'étude cinétique en utilisant de l'azote obtenu par décomposition thermique d'azoture de sodium. Il est apparu alors, pour la réaction, deux régimes cinétiques distincts pour les domaines de températures inférieurs et supérieurs à 650°C, et correspondant à la formation des deux variétés allotropiques du nitrure. Ceci nous a permis, par ailleurs, de situer la température de transformation du nitrure quadratique en nitrure cubique à 650°C $\pm$ 5°C.

Dans le domaine de formation du nitrure quadratique, la réaction suit une loi parabolique dont le processus directeur est la diffusion des cations dans la couche. Dans le domaine de formation du nitrure cubique par contre, la réaction suit un régime d'interface métal-gaz à cinétique linéaire dont le processus directeur est l'adsorption de l'azote à la surface du métal.

Aux températures élevées, la forte tension de vapeur du calcium perturbe la cinétique de la réaction. La porosité de la couche diminue par réaction entre le calcium vapeur et l'azote dans les pores formés au cours de sa croissance, et ce blocage des pores entraîne un ralentissement de la réaction, et une succession de transformations de la couche

poreuse en une couche protectrice.

Enfin, pour l'oxydation du calcium par l'air nous avons montré la formation au cours de la réaction d'une couche protectrice d'oxynitrure à la surface du métal. Cet oxynitrure a la structure de l'oxyde normal avec une paramètre cristallin plus grand (4,82 Å au lieu de 4,80 Å). Il est du type solution solide de Ca_3N_2 dans CaO, et nous avons déterminé qu'il contient 8 à 10 % de moles de Ca_3N_2 par rapport au nombre total de moles de Ca. Ces observations sont en accord avec celles de Richardson, qui a mis en évidence très récemment par réaction entre nitrure et oxyde, la formation d'un oxynitrure de calcium.

Cette couche protectrice d'oxynitrure croît par diffusion cationique, et la cinétique de la réaction doit être indépendante de la pression partielle d'azote. Ceci est confirmé par le fait que la cinétique de la réaction est la même, à une même température, pour des mélanges oxygène-azote en concentrations respectives variables. La mise en évidence de la formation de cette couche d'oxynitrure nous a permis ainsi d'expliquer d'une manièrtre très satisfaisante la cinétique d'oxydation du calcium par l'air.

FIGURES

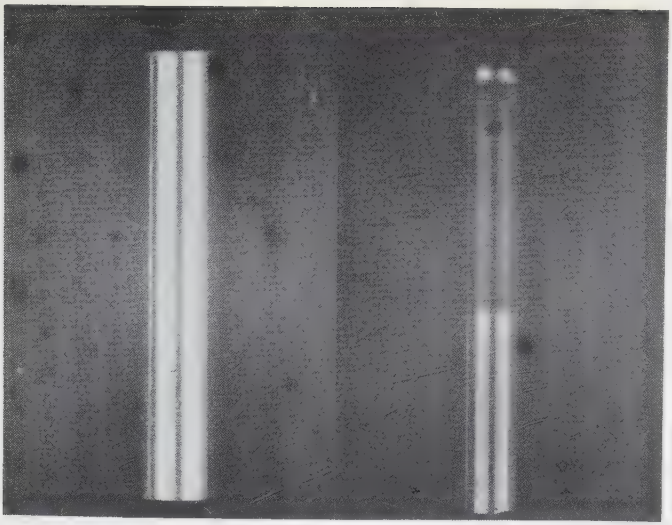


FIGURE 1

A : Echantillon poli non oxydé G X 2

B : Echantillon poli sur une moitié de sa surface puis recuit 2 h à 480 G X 2

FIGURE 2

Echantillon oxydé après polissage à l'émeri 16 h. à 645°C G X 2

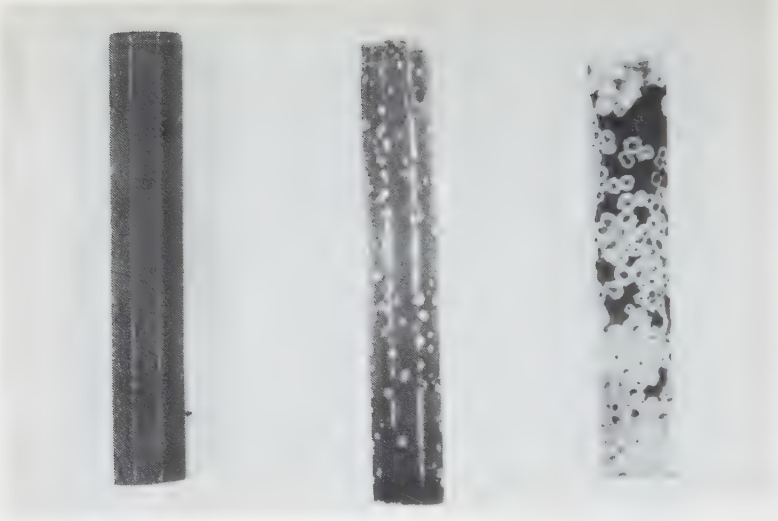


FIGURE 3

Echantillons oxydés après polissage au carbure de silicium

A : 5 h à 550°C G X 2

B : 3 h à 571°C G X 2

C : 10 h à 600°C G X 2

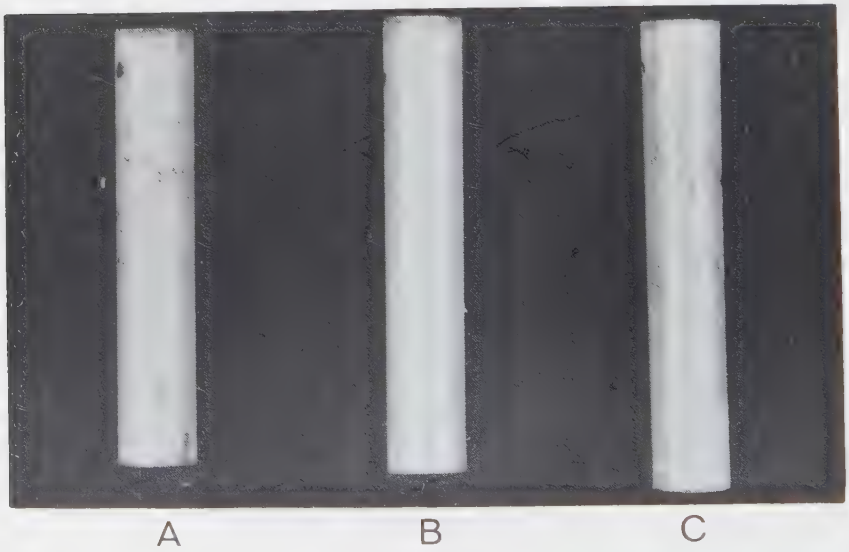


FIGURE 4

Echantillons oxydés après polissage et sublimation

A : 20 mn à 635°C G X 2

B : 8 h à 635°C G X 2

C : 45 h à 635°C G X 2

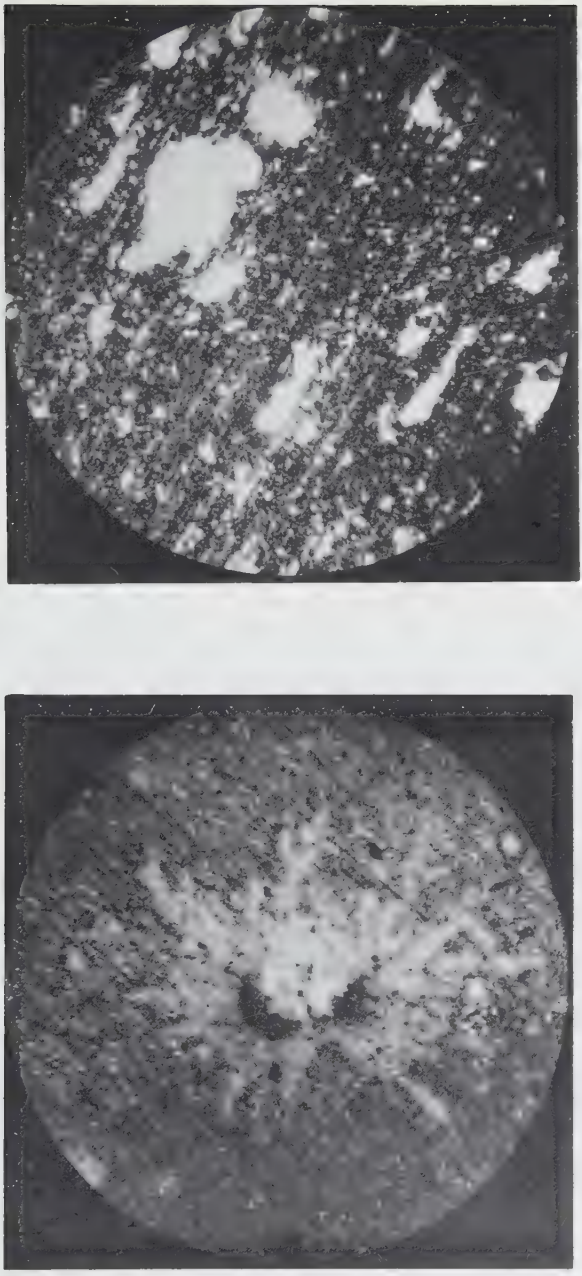
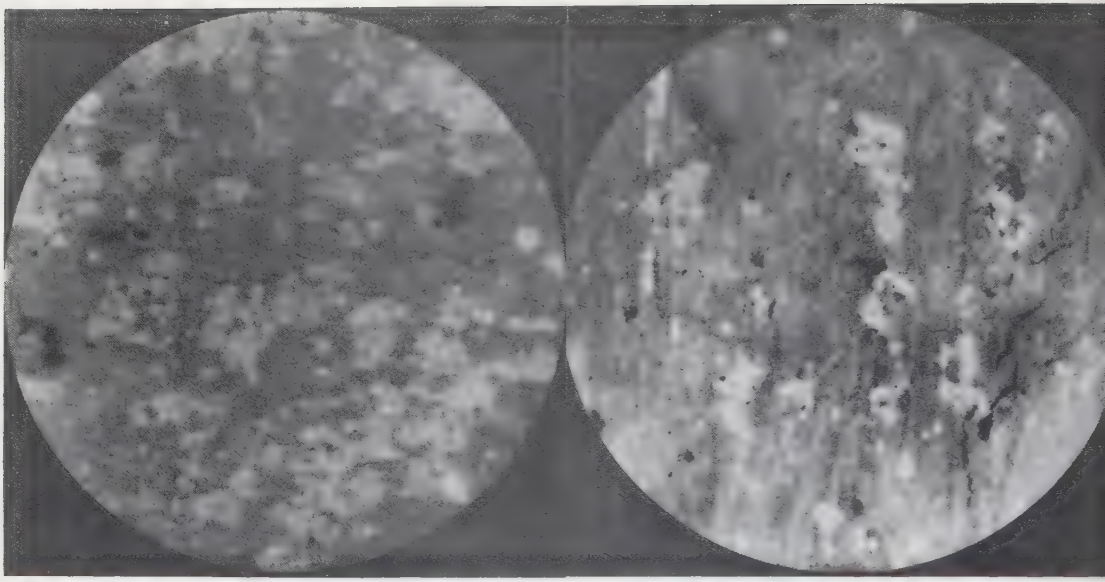


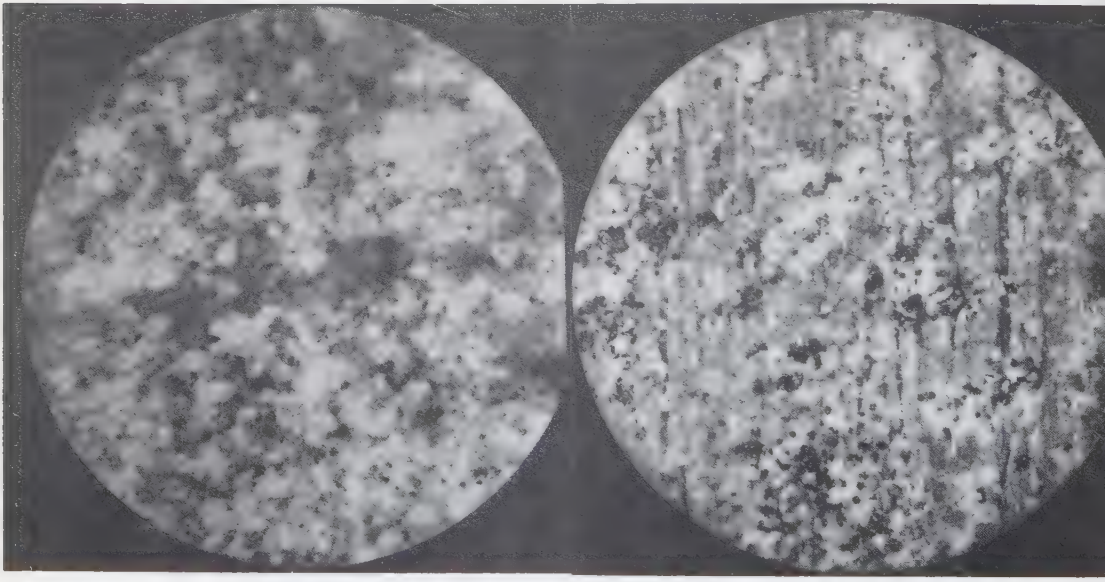
FIGURE 5

Surface oxydée après polissage au carbure de silicium

8 h à 560°C G X 75



A C



B D

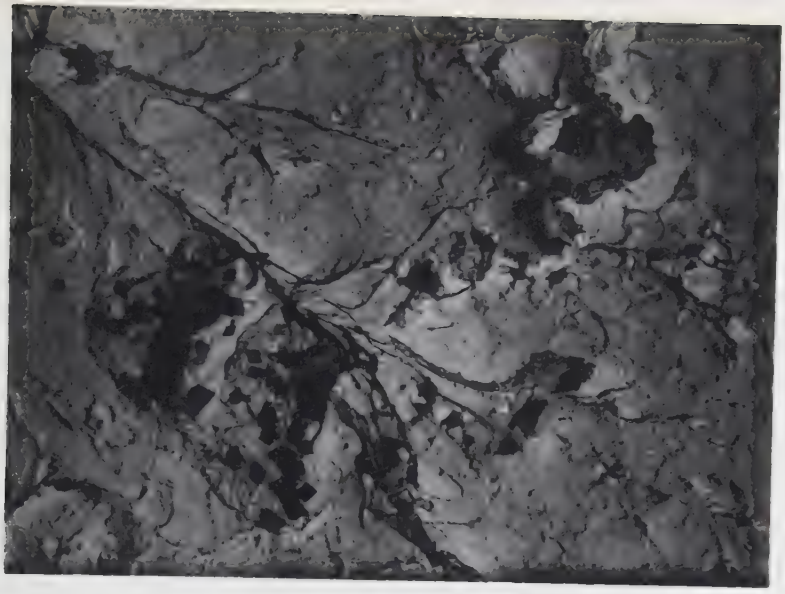
FIGURE 6

A : Surface oxydée après polissage et sublimation : 8 h à 635°C G X 75

B : Surface oxydée après polissage et sublimation : 6 h à 655°C G X 75

C : idem A après fissuration de la couche d'oxyde : 20 h G X 75

D : idem B après fissuration de la couche d'oxyde : 20 h G X 75



A

B

FIGURE 7

Surface oxydée après polissage au carbure de silicium

8 h à 560°C

Microscopie électronique A : G X 9000
B : G X 20000

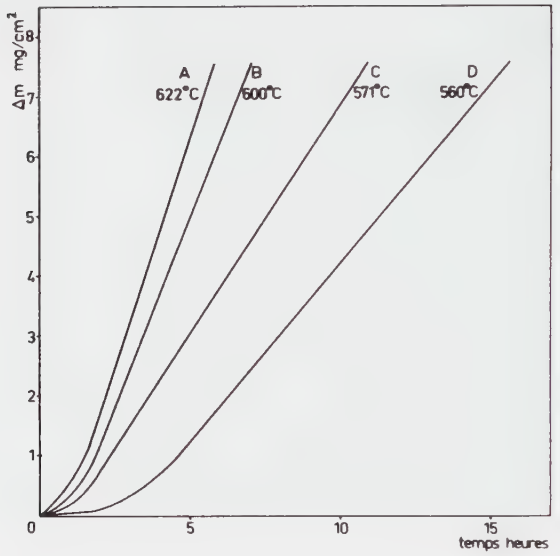


FIGURE 8

Oxydation après polissage au carbure de silicium

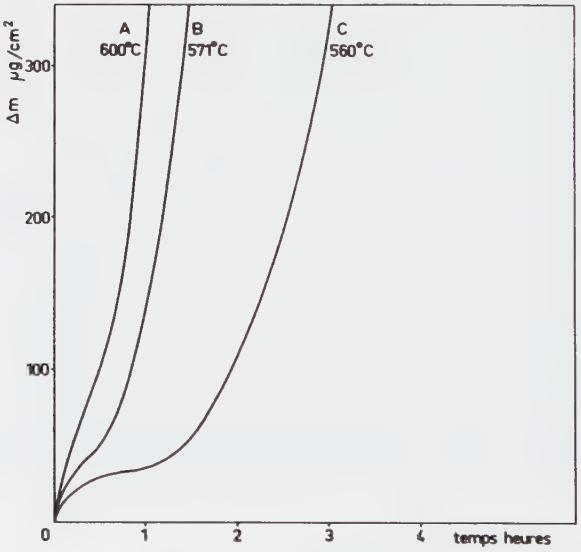


FIGURE 9

Oxydation après polissage au carbure de silicium
Période initiale

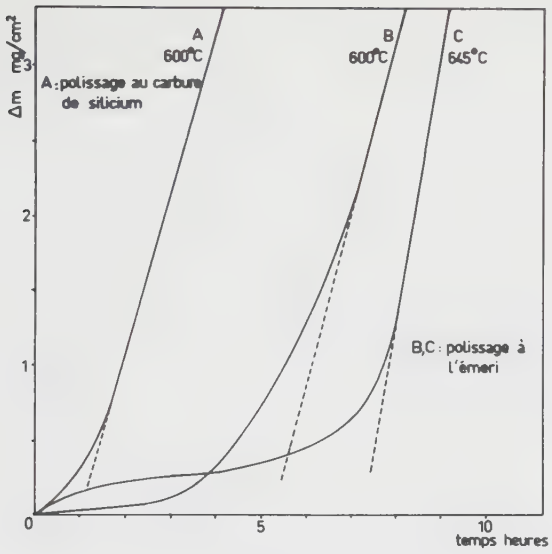


FIGURE 10

Oxydation après polissage

Influence de la nature de l'abrasif de polissage

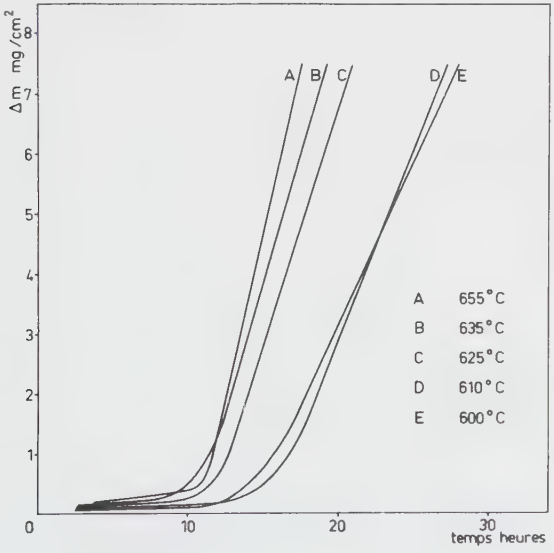


FIGURE 11

Oxydation après polissage au carbure de silicium et sublimation

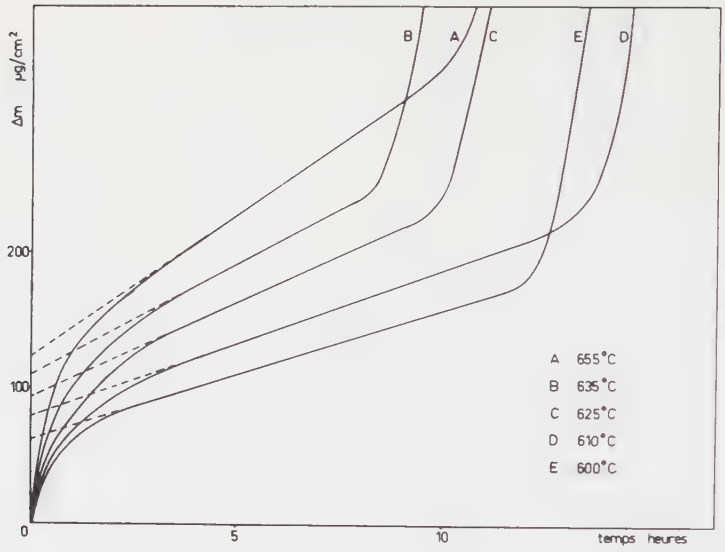


FIGURE 12

Oxydation après polissage au carbure de silicium et sublimation
Période initiale

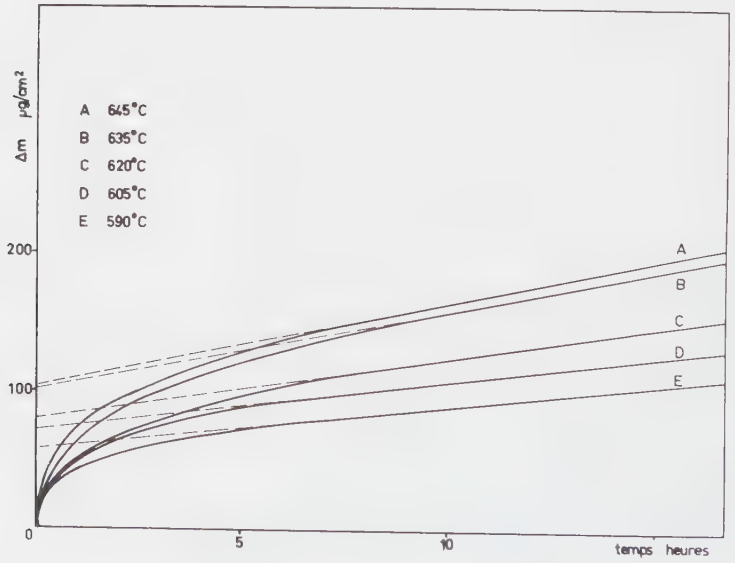


FIGURE 13

Oxydation après polissage à l'émeri et sublimation
Période initiale

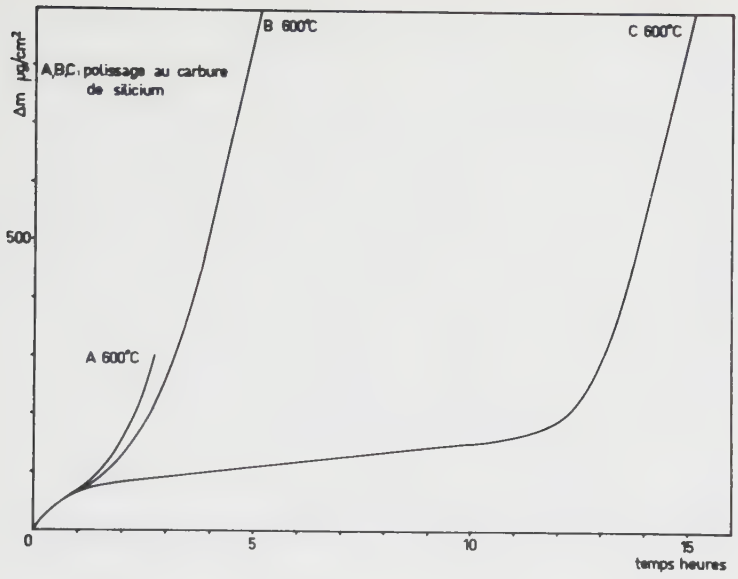


FIGURE 14

Oxydation après polissage au carbure de silicium et sublimation

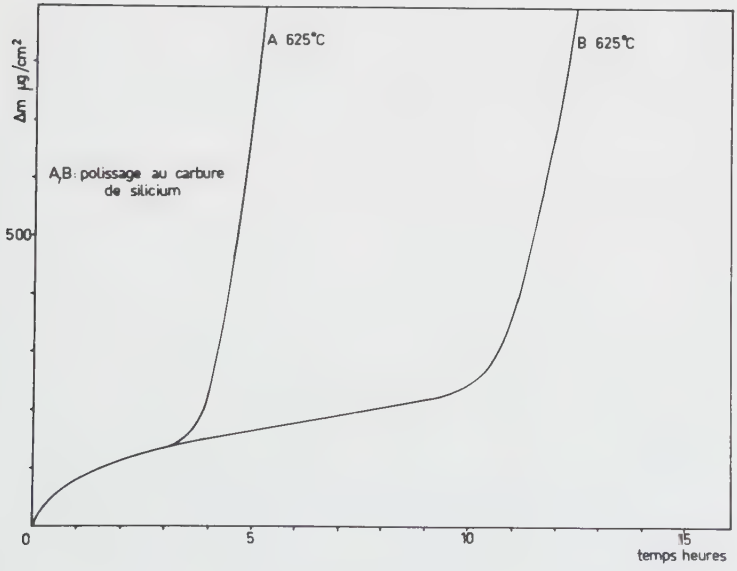


FIGURE 15

Oxydation après polissage au carbure de silicium et sublimation

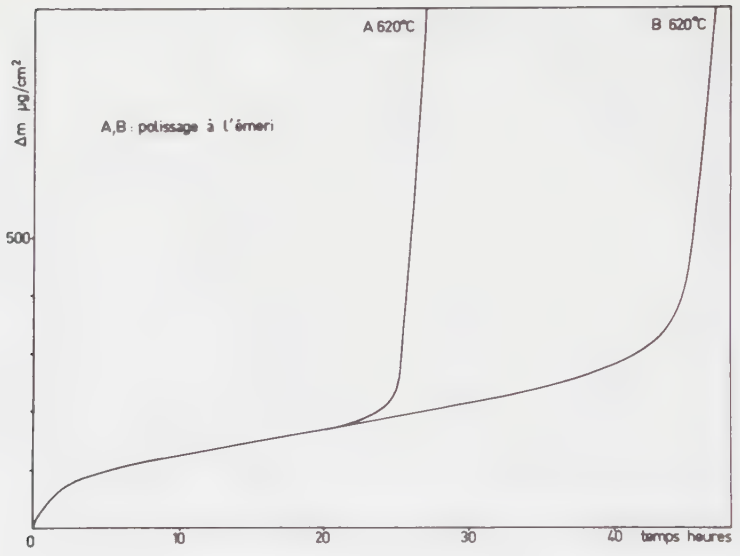


FIGURE 16

Oxydation après polissage à l'émeri et sublimation

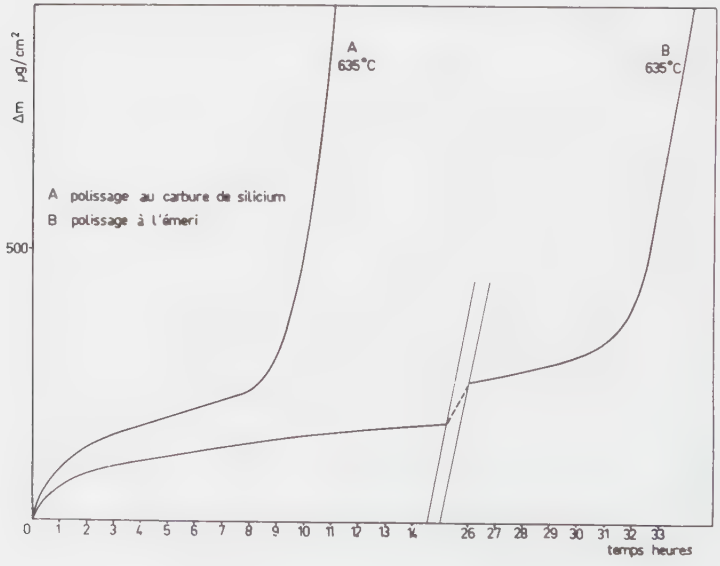


FIGURE 17

Oxydation après polissage et sublimation
Influence de la nature de l'abrasif de polissage

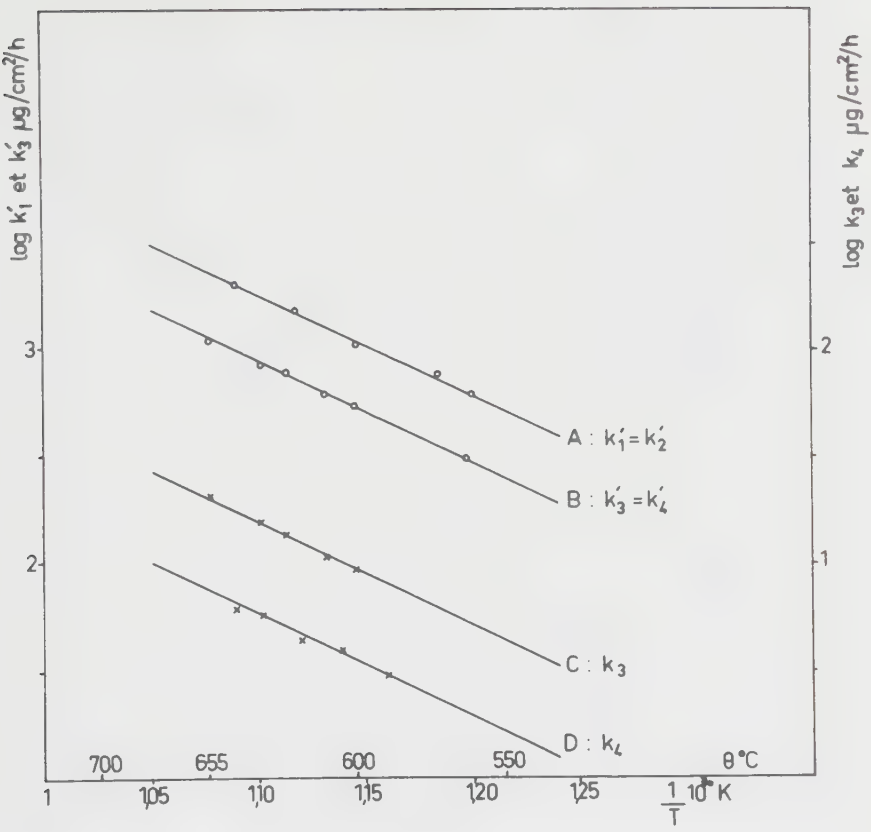


FIGURE 18

Représentation d'Arrhénius

$k'_1 = k'_2$: oxydation après polissage au carbure de silicium ou à l'émeri ; régime linéaire final

$k'_3 = k'_4$: oxydation après polissage et sublimation ; régime linéaire final

k_3 : oxydation après polissage au carbure de silicium et sublimation ; régime linéaire intermédiaire

k_4 : oxydation après polissage à l'émeri et sublimation ; régime linéaire intermédiaire

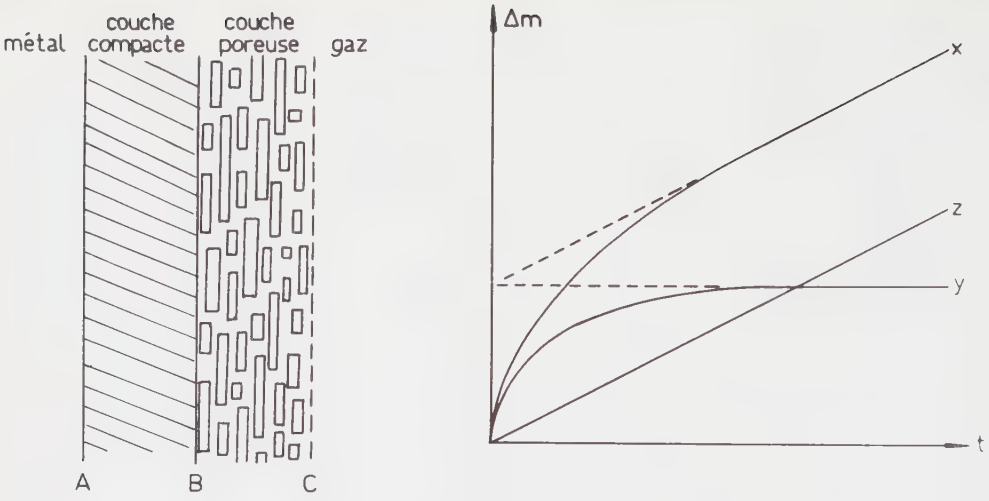


FIGURE 19

Représentation du modèle pseudolinéaire

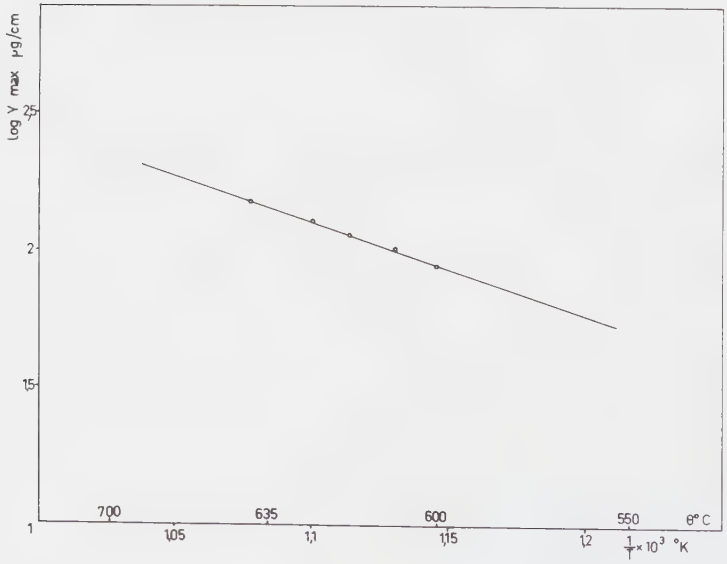


FIGURE 20

Variation de l'épaisseur limite de l'oxyde protecteur

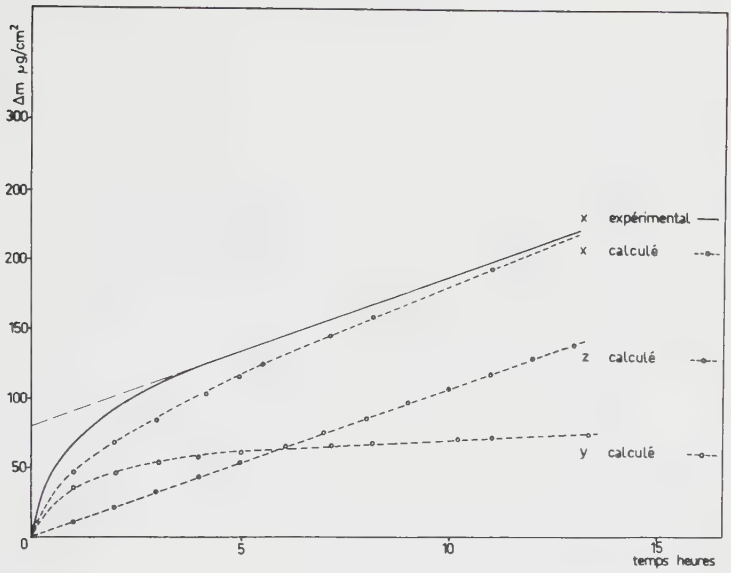


FIGURE 21

Application du modèle pseudolinéaire

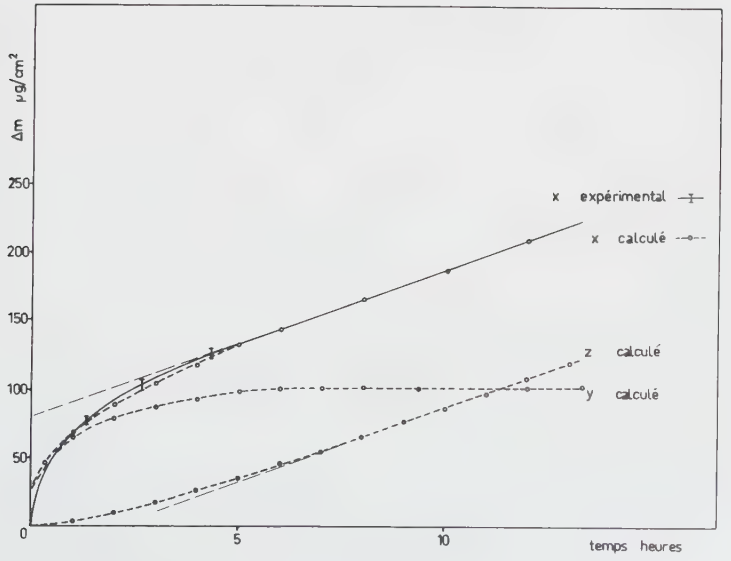


FIGURE 22

Application du modèle pseudolinéaire modifié

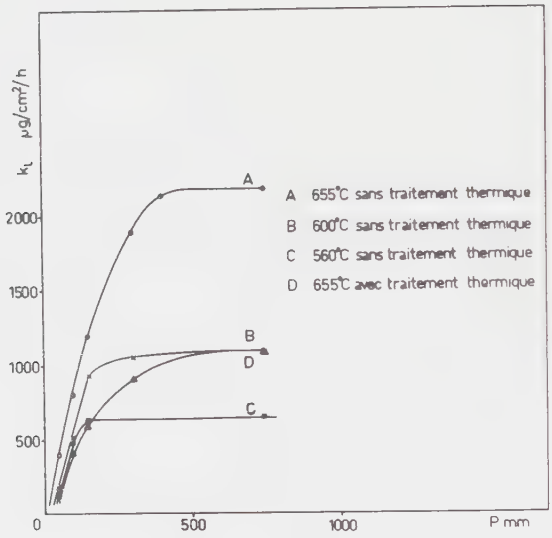


FIGURE 23

Influence de la pression d'oxygène

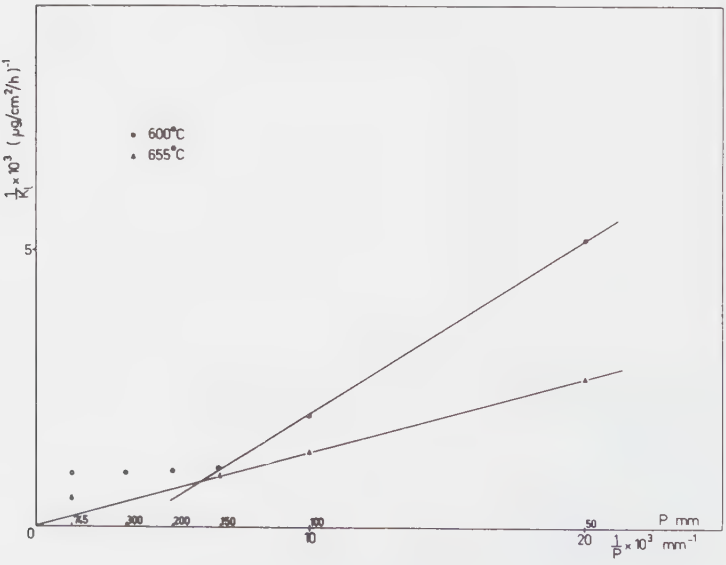


FIGURE 24

Influence de la pression d'oxygène

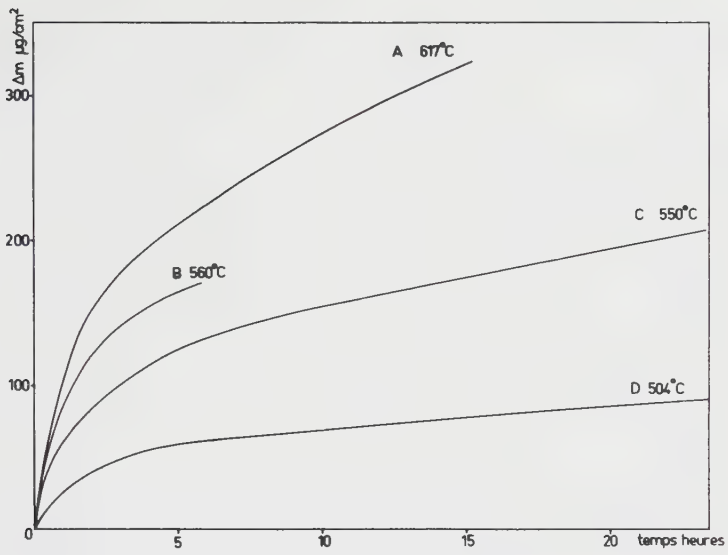


FIGURE 25

Nitruration après polissage

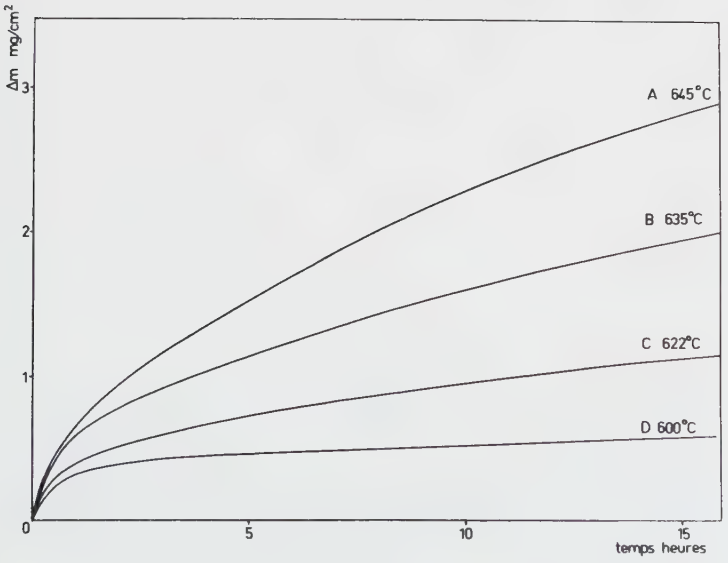


FIGURE 26

Nitruration après polissage et sublimation

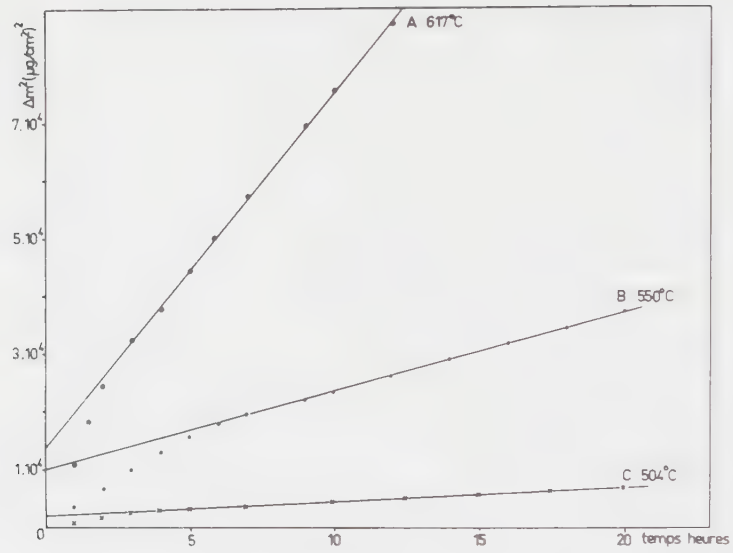


FIGURE 27

Nitruration après polissage

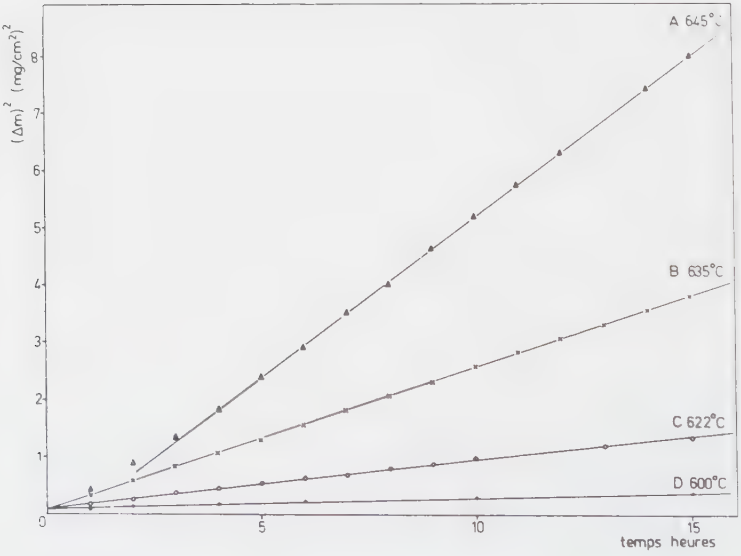


FIGURE 28

Nitruration après polissage et sublimation

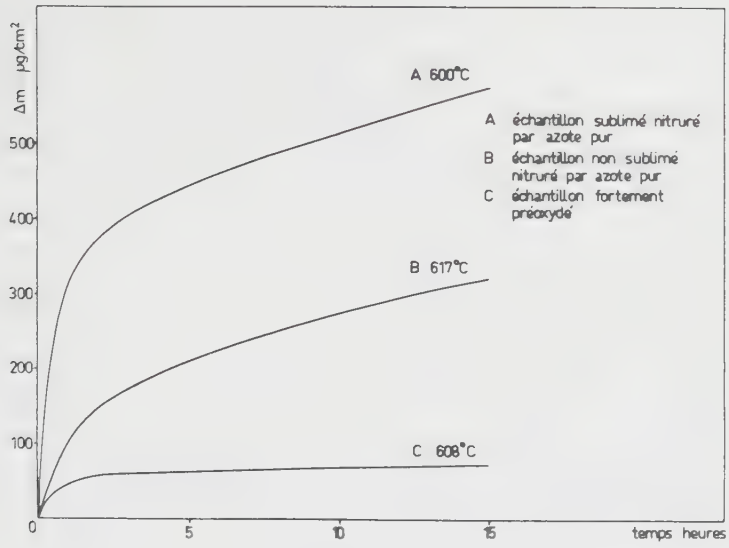


FIGURE 29

Influence du traitement de surface sur la nitruration

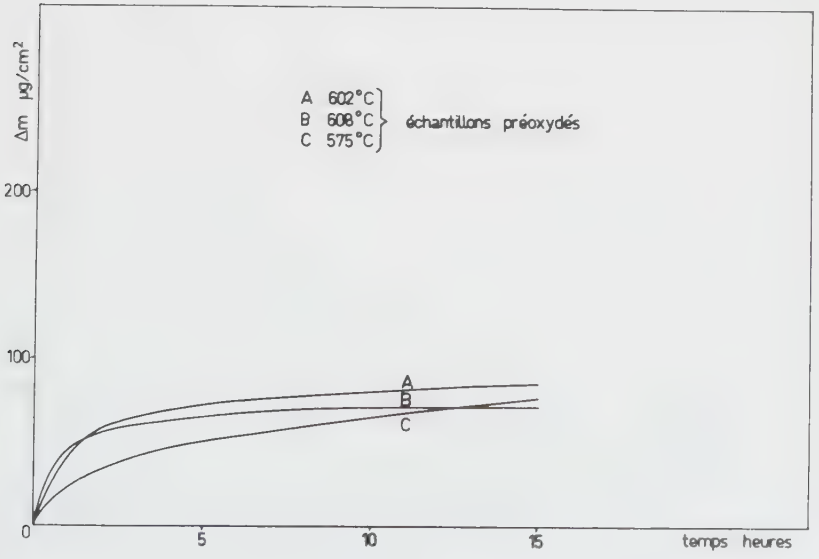


FIGURE 30

Nitruration après préoxydation

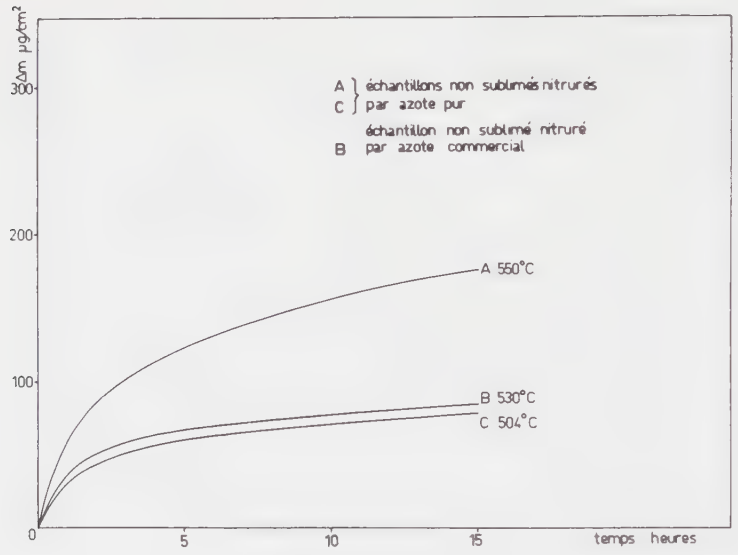


FIGURE 31

Nitruration après polissage

Influence des traces d'oxygène

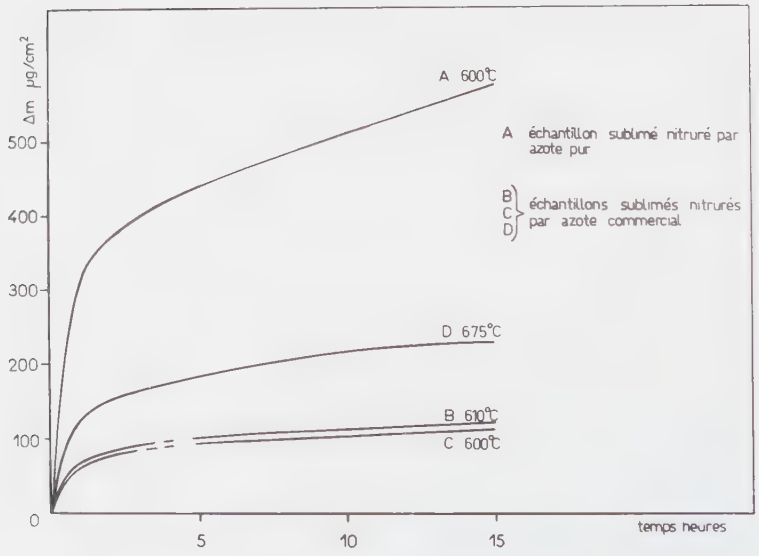


FIGURE 32

Nitruration après polissage et sublimation

Influence des traces d'oxygène

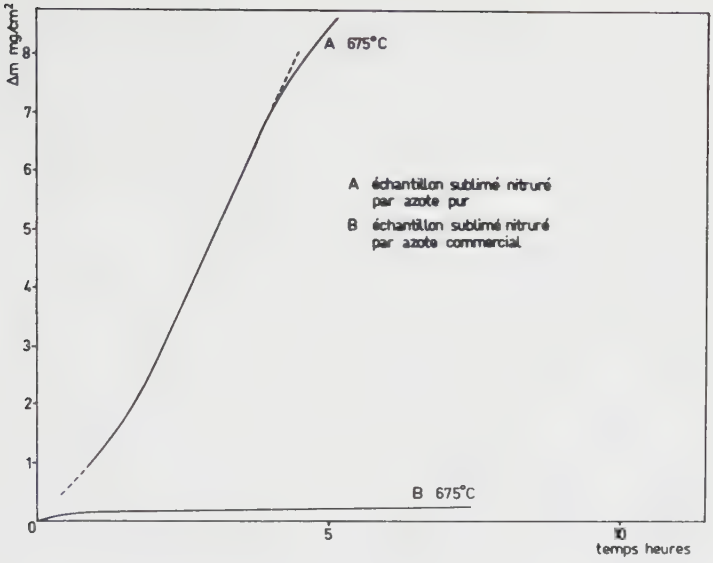


FIGURE 33

Nitruration après polissage et sublimation
Influence des traces d'oxygène

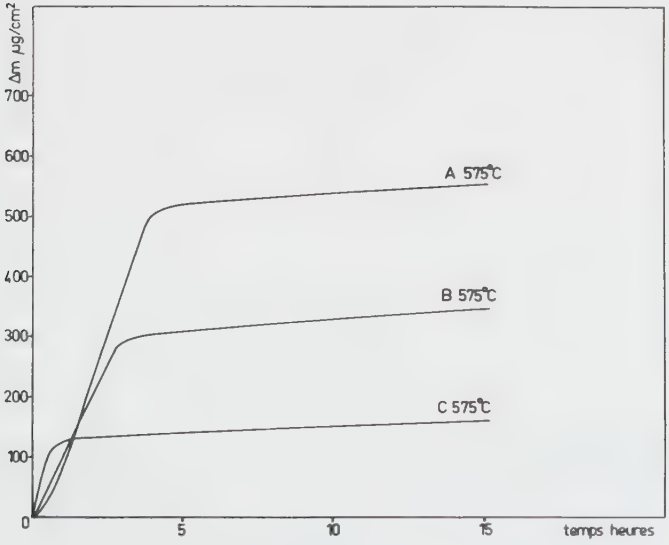


FIGURE 34

Nitruration après polissage et sublimation
Influence des traces d'ammoniac

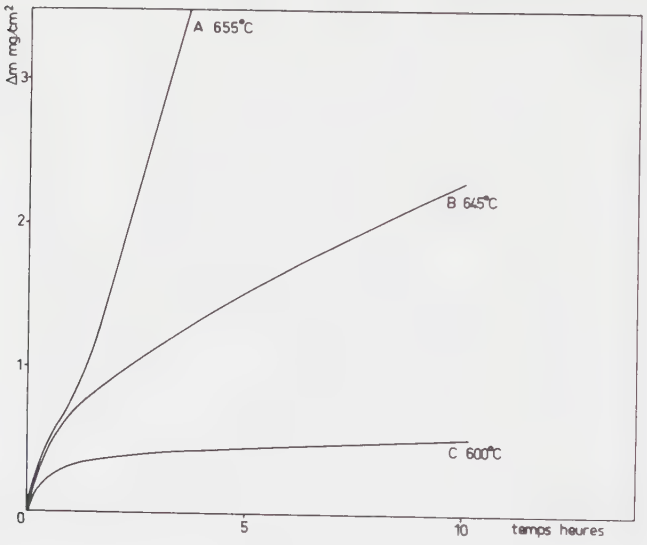


FIGURE 35

Nitruration après polissage et sublimation

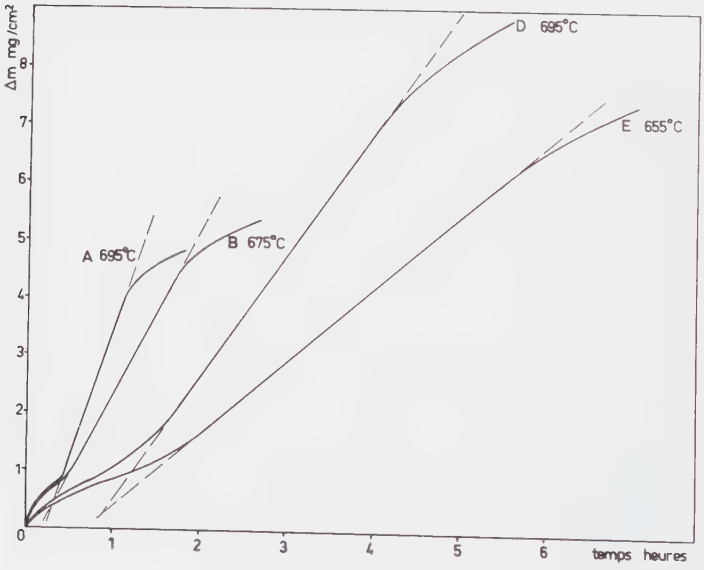


FIGURE 36

Nitruration après polissage et sublimation

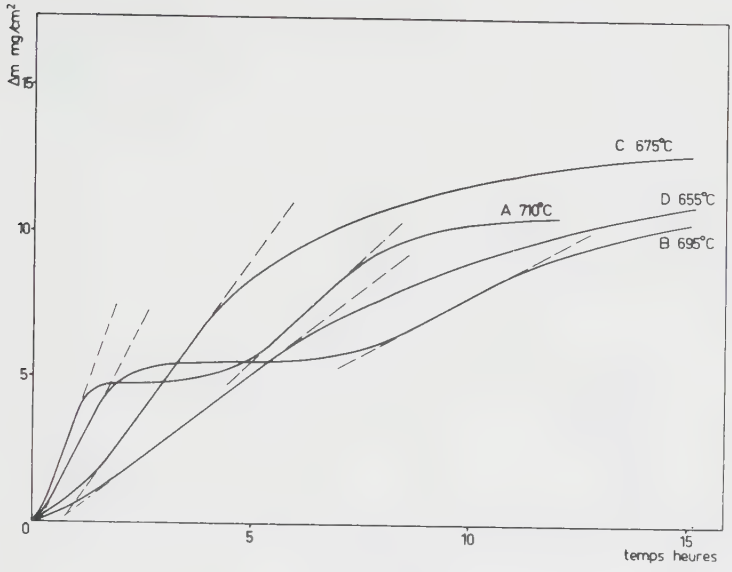


FIGURE 37

Nitruration après polissage et sublimation

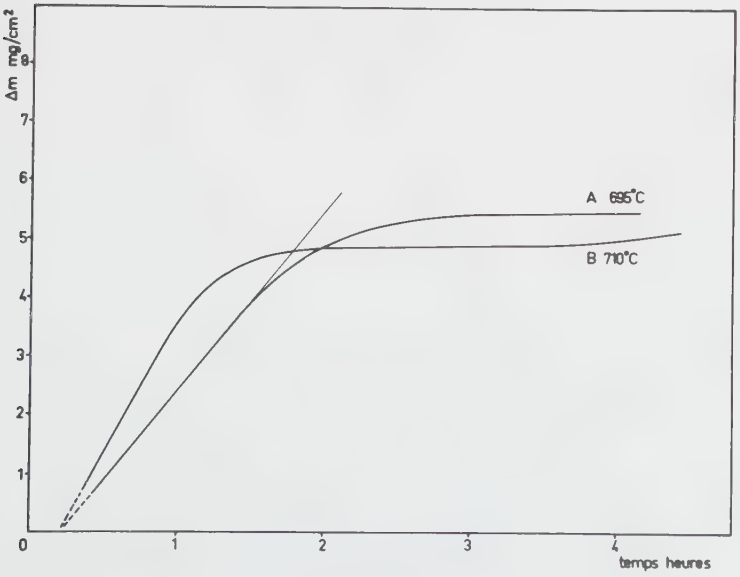


FIGURE 38

Nitruration après polissage et sublimation

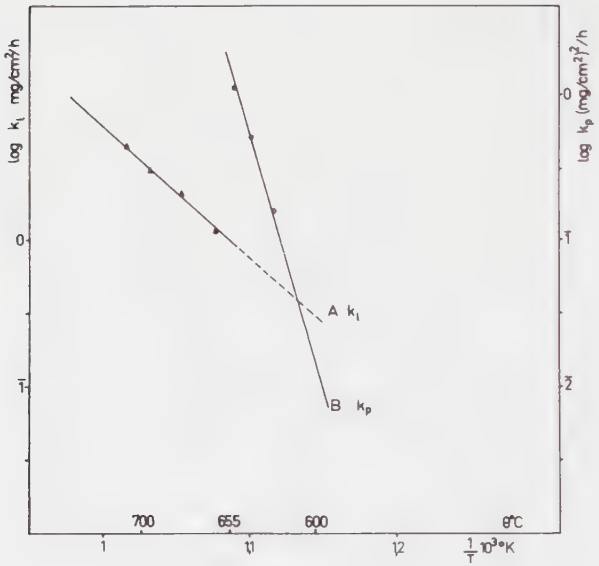


FIGURE 39

Représentation d'Arrhénius

k_P : constante de vitesse en régime parabolique

k_1 : constante de vitesse en régime linéaire

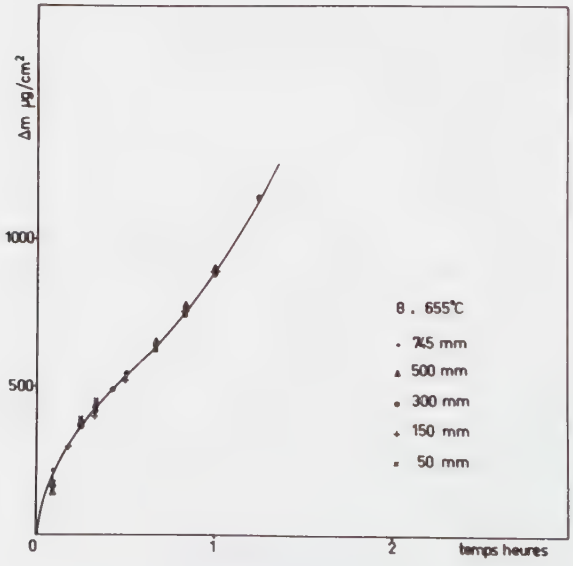


FIGURE 40

Nitruration après polissage et sublimation

Influence de la pression sur la période initiale

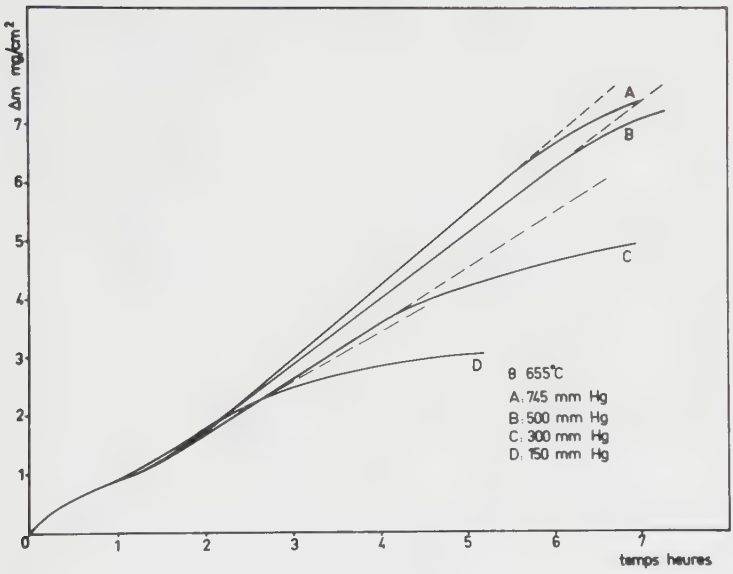


FIGURE 41

Nitruration après polissage et sublimation
Influence de la pression sur le régime linéaire

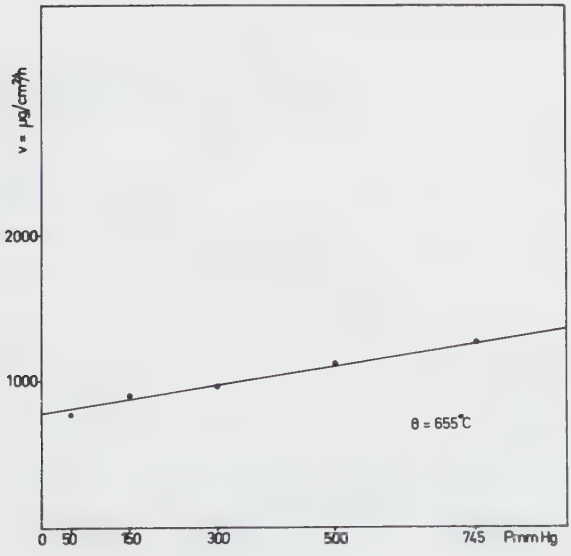
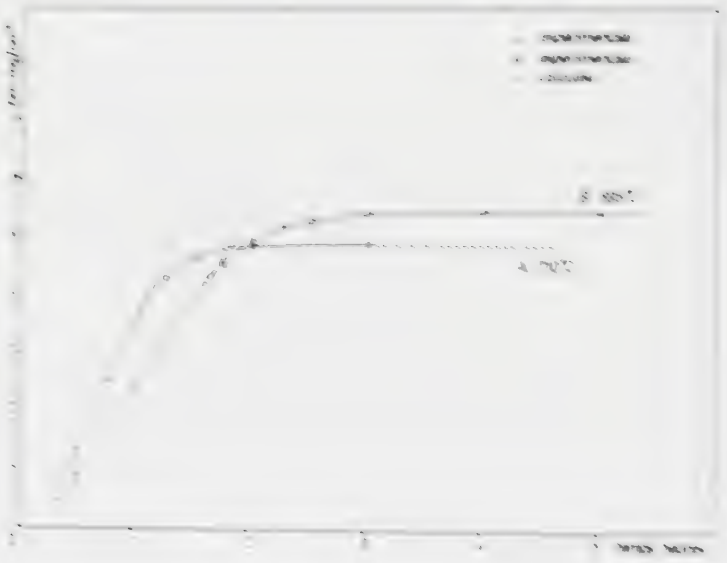
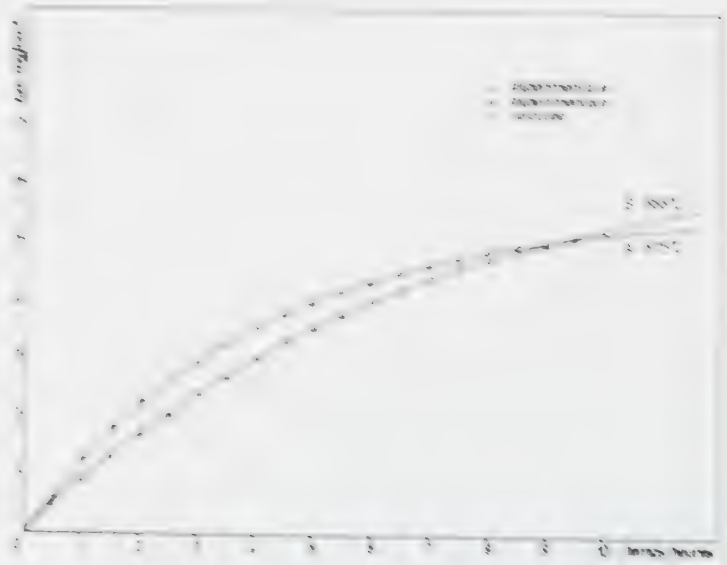


FIGURE 42

Nitruration après polissage et sublimation
Variation de la constante de vitesse k_1 avec la pression





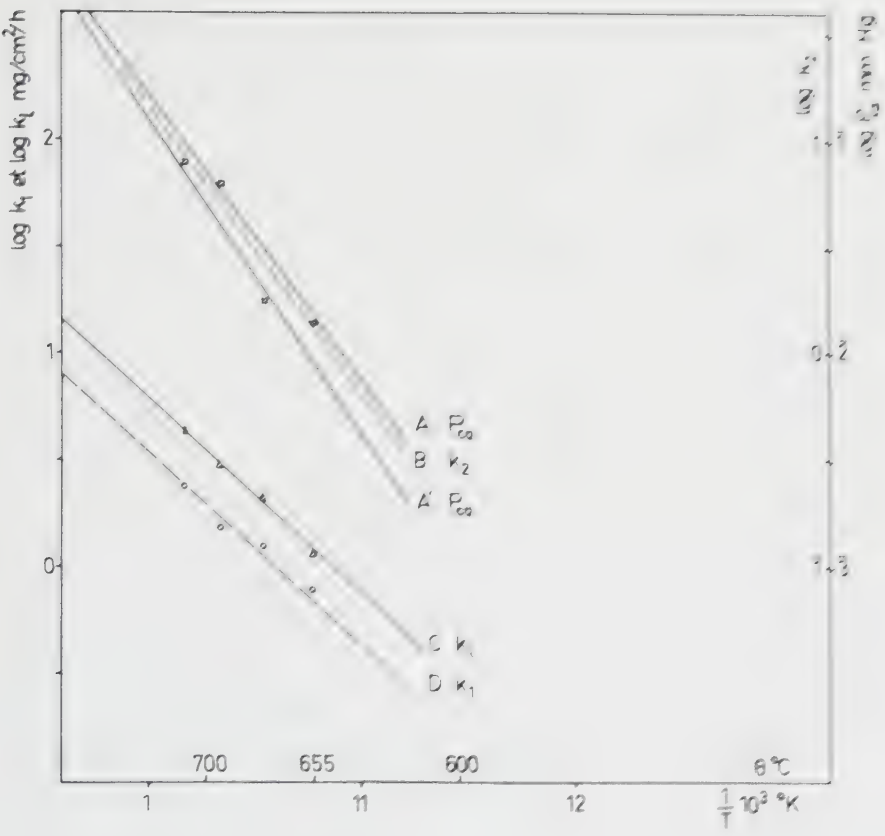


FIGURE 45

Représentation d'Arrhénius

k_1, k_2 } constantes phénoménologiques du modèle d'autoblocage de la porosité du nitrure

k_1 constante de vitesse du régime linéaire

P_{Ca} pression de vapeur de calcium

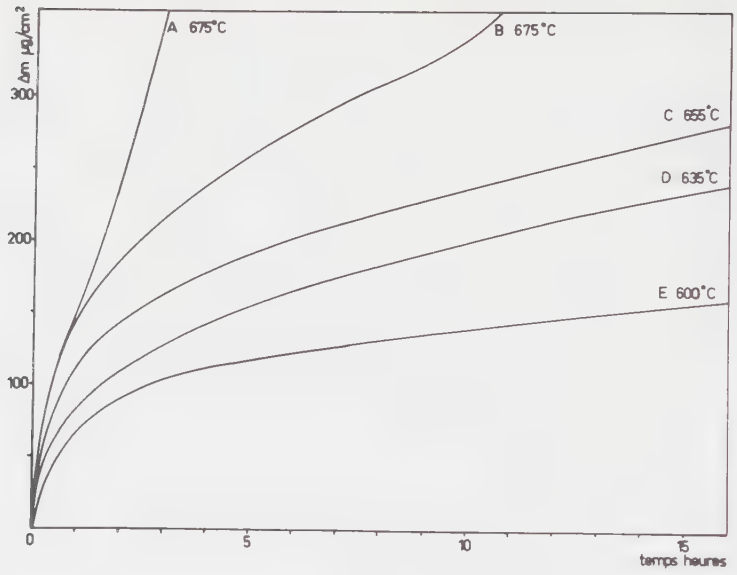


FIGURE 46

Oxydation par l'air après polissage et sublimation

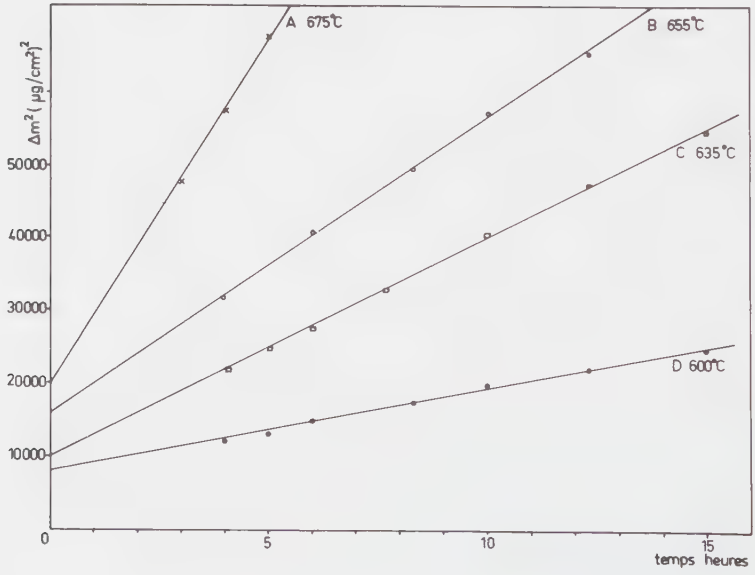


FIGURE 47

Oxydation par l air après polissage et sublimation

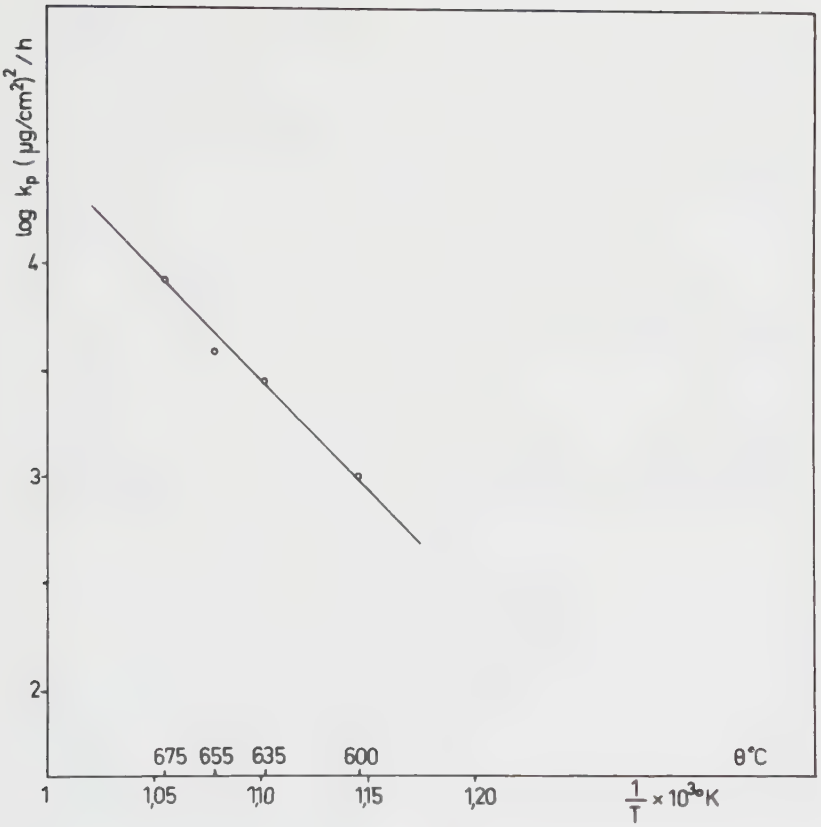


FIGURE 48

Représentation d'Arrhénius
Constantes de vitesse du régime parabolique

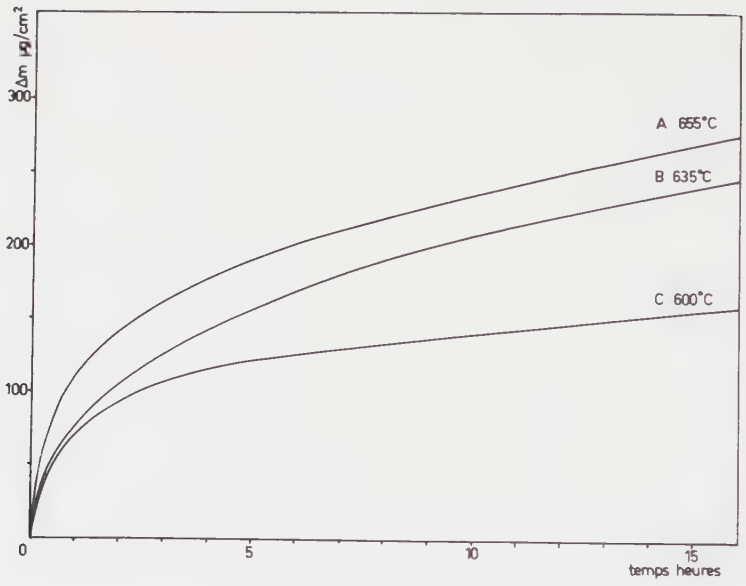


FIGURE 49

Oxydation par le mélange à 10 % d'oxygène

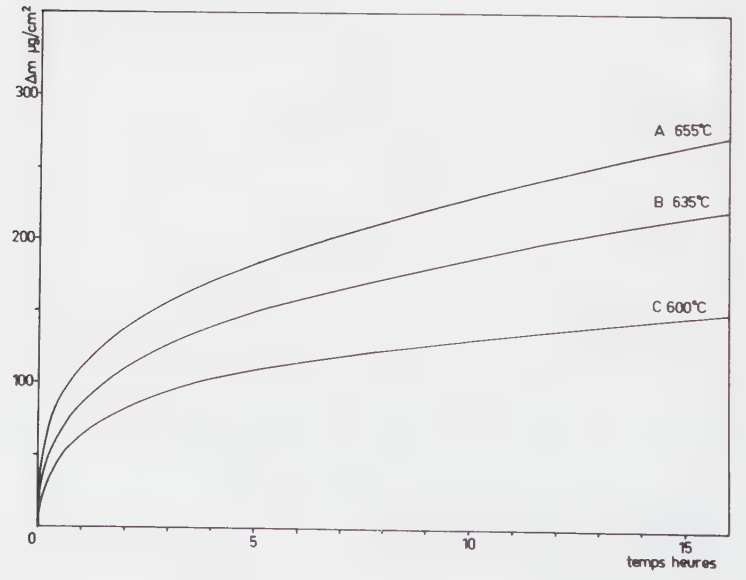


FIGURE 50

Oxydation par le mélange à 50 % d'oxygène

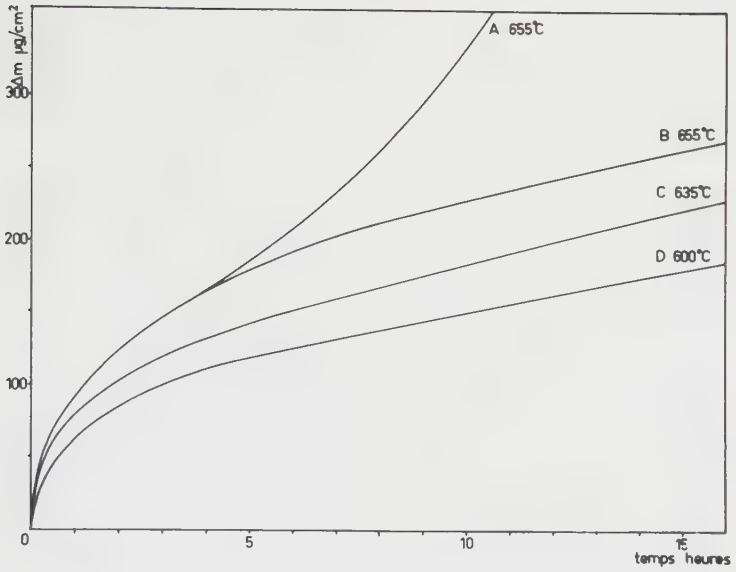


FIGURE 51

Oxydation par le mélange à 75 % d'oxygène

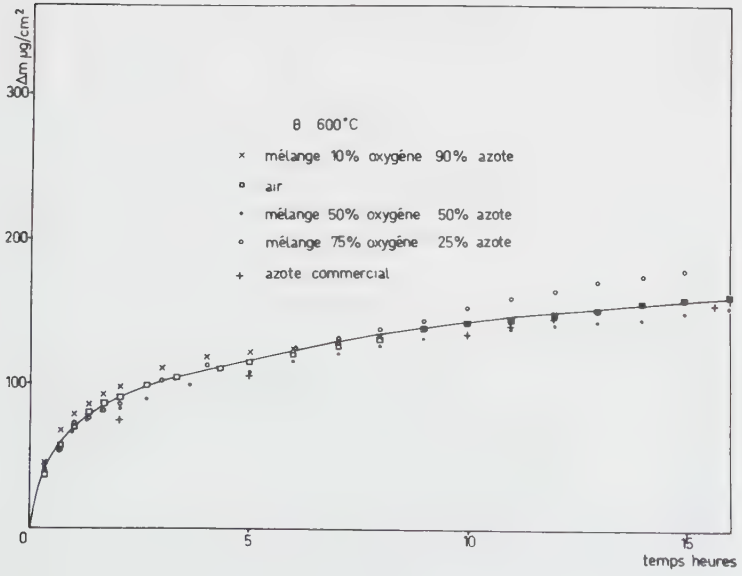


FIGURE 52

Oxydation à 600°C par les mélanges de composition variable

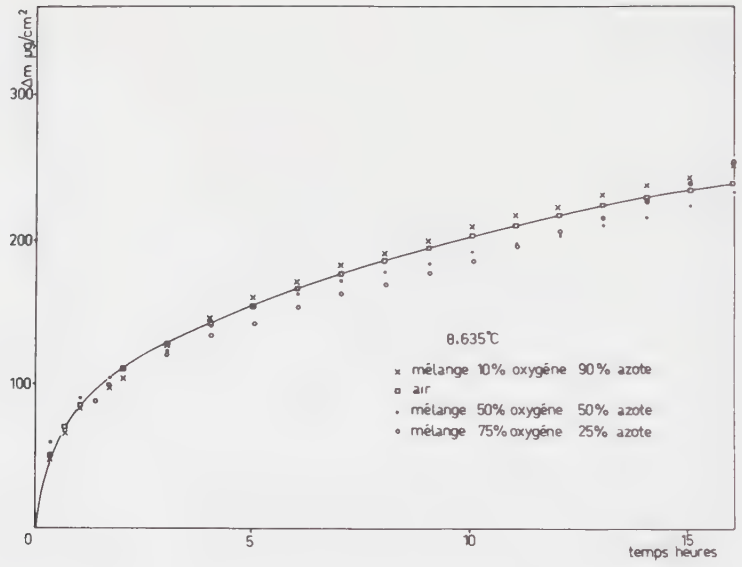


FIGURE 53

Oxydation à 635°C par les mélanges de composition variable

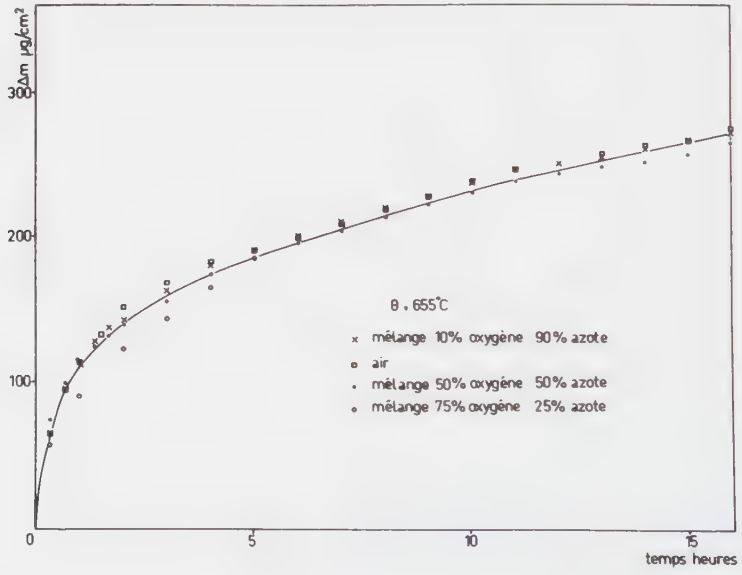


FIGURE 54

Oxydation à 655°C par les mélanges de composition variable

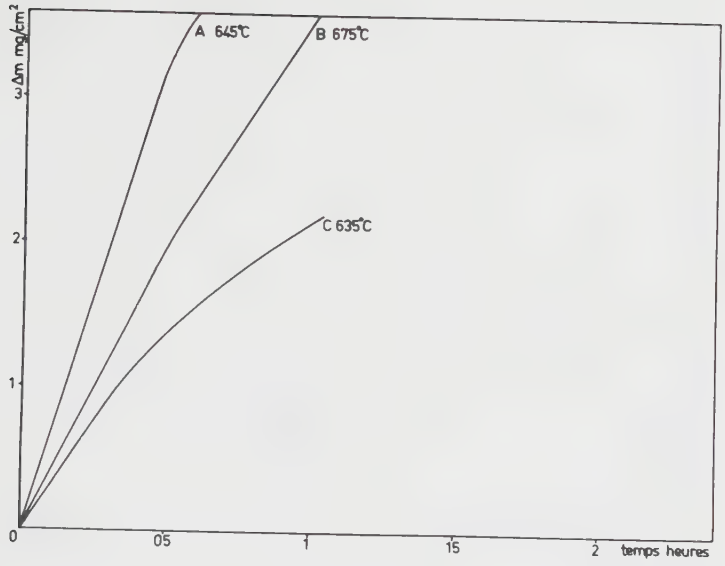


FIGURE 55

Oxydation d'une couche de nitrure

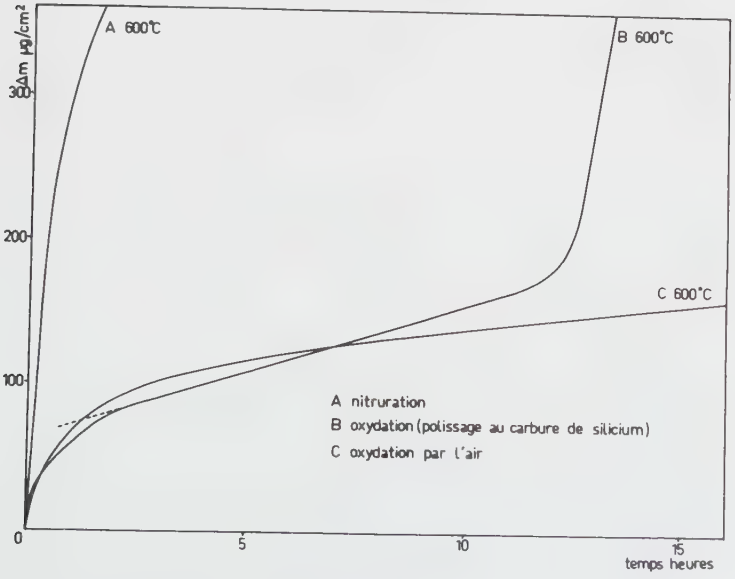


FIGURE 56

Comparaison entre l'oxydation, la nitruration

et l'oxydation par l'air à 600°C

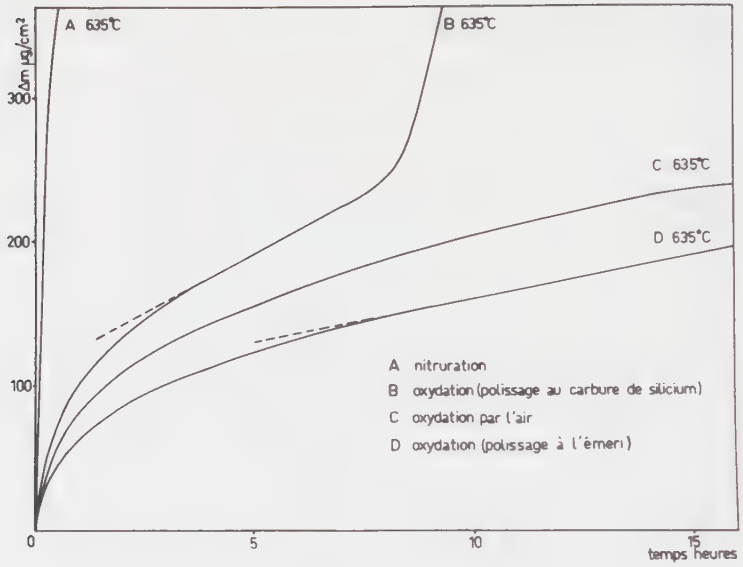


FIGURE 57

Comparaison entre l'oxydation, la nitruration et l'oxydation par l'air à 635°C

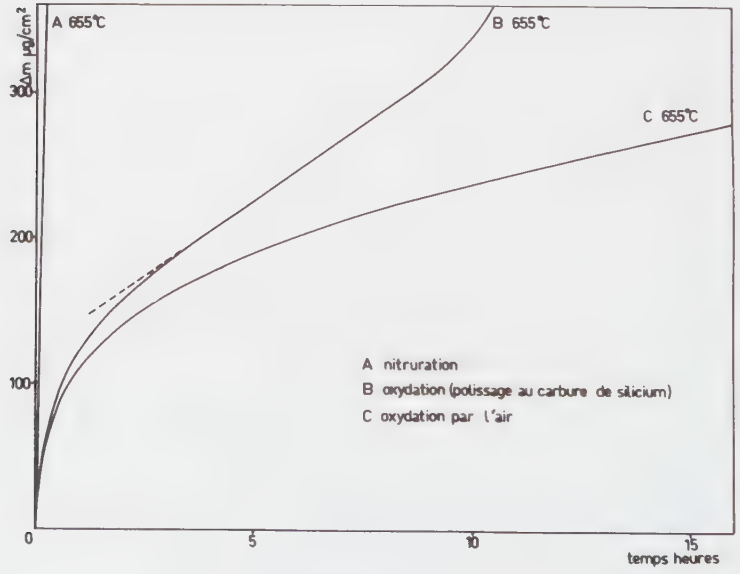
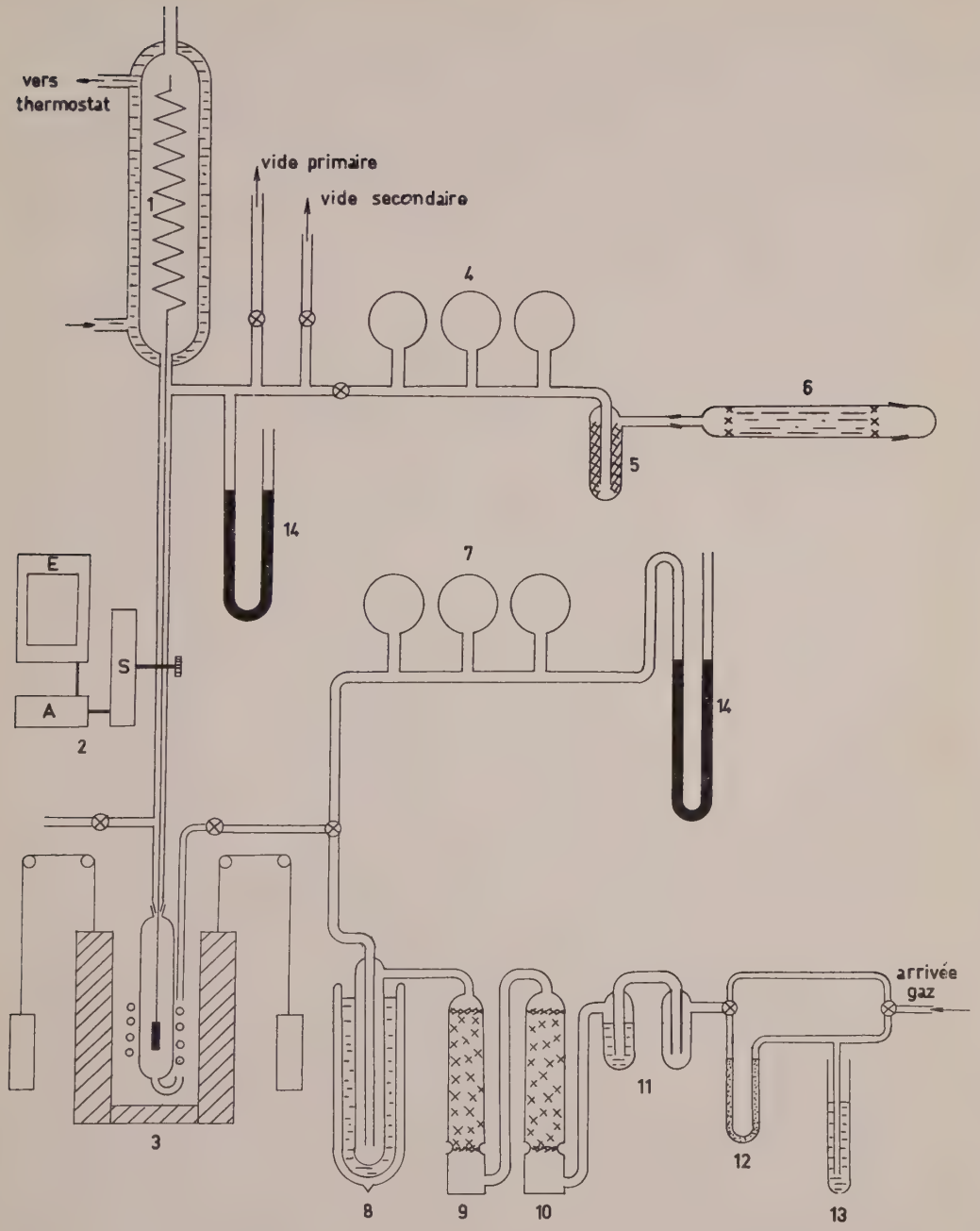


FIGURE 58

Comparaison entre l'oxydation, la nitruration et l'oxydation par l'air à 655°C



1 - Peson en quartz
2 - Autosuiveur avec enregistreur
3 - Four mobile
4 - Réserve d'azote
5 - Piège garni de laine de quartz
6 - Générateur d'azote
7 - Réserve d'oxygène
8 - Piège cryogénique à mélange acétone-glace carbonique
9 - Colonne désséchante à anhydride phosphorique
10 - Colonne désséchante à perchlorate de magnésium
11 - Piège à acide sulfurique
12 - Perte de charge réglable
13 - Soupape à phtalate de butyl
14 - Manomètres

ANNEXES

DESCRIPTION DE LA THERMOBALANCE

1 - Conditions d'utilisation

Les conditions d'utilisation d'un ressort de quartz ont fait l'objet d'études approfondies par nombre de ses utilisateurs, en particulier par Mac Bain (1) et Bakr, et plus récemment par Belin (2)

Pour un ressort de hauteur H, de rayon de boudinage r et comprenant n spires d'un fil en silice de diamètre d, les caractéristiques de fonctionnement sont les suivantes :

- Sensibilité

L'allongement h en fonction de la masse suspendue m est de la forme :

$$h = k.\frac{r^3}{d^4} \quad .n. \ m.$$

k pouvant être explicité en fonction de la constante de torsion du fil.

Nous avons donc, pour un ressort donné, la relation linéaire :

$$l = k\,m \quad \text{avec } k = \frac{r^3}{d^4} \cdot \frac{1}{n}$$

où k est la sensibilité du ressort généralement exprimée en mg/mm soit dans notre cas : k = 0,430 mg/mm

La proportionnalité de l'allongement du ressort à la charge est vérifiée expérimentalement jusqu'à 85 % environ de la charge maximum possible ou charge de rupture.

- Fidélité

La silice fondue est de tous les matériaux connus celui dont la viscosité est la plus faible ; elle est difficilement mesurable, et est estimée à la température ambiante à 10^6 poises, alors que les métaux ont des viscosités 1000 à 10 000 fois plus grandes (or : 17,109 poises, platine : $1{,}75.10^9$ poises). Ceci confère au ressort en silice une grande fidèlité par absence totale de fluage et d'hystérésis. Des mesures d'étalonnage répétées après plusieurs mois d'utilisation ont donné des valeurs identiques de la sensibilité.

- Influence de la température

Le ressort de quartz est très sensible aux variations de température, et le problème le plus important dans le montage d'une microbalance du type Mac Bain est la régulation de la température de l'enceinte contenant le peson. Une mauvaise régulation de la température de celle-ci entraîne des variations de poids apparentes pouvant dépasser la sensibilité de la balance, et donc limiter son usage.

Ernsberger (3) a établi la relation donnant l'allongement du ressort en fonction de la température :

$$\Delta l = -\,1{,}23\ 10^{-4}\ k\ (m + \frac{M}{2})$$

avec m : masse de la charge en mg

M : masse du ressort en mg

k : sensibilité du ressort en mm/mg

et ($-1{,}23.10^{-4}$) une constante caractéristique du quartz fondu.

L'allongement minimum détectable par le capteur de déplacement utilisé sur notre balance étant de 10^{-2} mm, (voir ci-dessous) une régulation de la température du ressort à mieux de 0,1°C est nécessaire. Pour cela il est placé dans une jaquette parcourue par un courant d'eau maintenue à 25°C par un thermostat à circulation, muni d'un thermomètre à contact avec correcteur d'inertie. Enfin, pour éliminer les dernières fluctuations de température mises en évidence expérimentalement, la jaquette est entourée d'une épaisseur de corde d'amiante, et la balance est montée dans une pièce thermostatée.

L'expérience montre qu'une variation de 1°C du thermostat entraîne une variation apparente de poids de 200 g ; la sensibilité de notre balance étant de 20 g (voir ci-dessous) ceci confirme expérimentalement le calcul précédent, et la nécessité d'une régulation à mieux de 0,1°C.

2 - Principe du capteur de déplacement

L'allongement du ressort de quartz est suivi en continu à l'aide d'un capteur de déplacement à photodiodes ("Sefram-St-Gobain").

Le principe de l'appareil est basé sur la poursuite photoélectrique d'un index fixé sous le peson. Il comprend essentiellement un chariot mobile portant une source lumineuse et deux cellules photoélectriques. L'index joue le rôle d'écran modifiant le flux lumineux reçu par chacune des cellules. La variation de courant résultant des différences d'éclairement de celles-ci est transmise après amplification à un servomécanisme, qui ramène le chariot suiveur à la position d'équilibre photoélectrique. Un potentiomètre linéaire

couplé à l'arbre moteur du servomécanisme transforme les déplacements du chariot suiveur en variations de résistance elles-mêmes transformées, grâce à une alimentation stabilisée incorporée, en variations de courant directement assimilables par un galvanomètre enregistreur. Ce potentiomètre est à rotation continue, et effectue un tour complet pour 1 mm de déplacement du chariot. Le suiveur est sensible à des déplacements de 0,01 mm.

Grâce à ce montage un allongement du ressort de 1 mm peut être étalé sur toute la largeur de l'enregistrement, et ceci quelle que soit la valeur de l'allongement total au cours de l'expérience. La courbe enregistrée présente un profil en dents de scie consécutif aux variations cycliques du courant débité à travers le potentiomètre rotatif. En pratique, pour réduire l'importance des vibrations inhérentes à la balance, un allongement de 1 mm n'est traduit que par un déplacement du spot de 10 cm sur l'enregistreur.

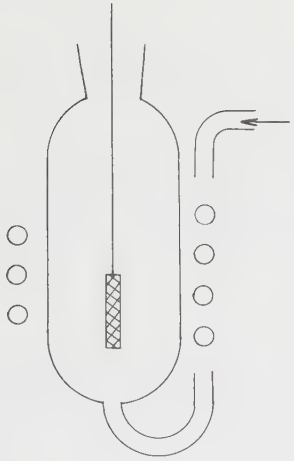
La sensibilité de notre balance ainsi équipée est de 2.10^{-5} g. pour une charge de 1500 mg.

3 - Schéma général de l'appareil

L'appareil complet comprend essentiellement la thermobalance, avec l'autosuiveur et l'équipement thermique, reliée à un circuit de vide et un circuit des gaz.

a - la thermobalance proprement dite est constituée de l'enceinte thermostatée renfermant le ressort, de l'autosuiveur relié à un amplificateur et à un enregistreur, et d'un tube laboratoire plongeant dans un four tubulaire électrique mobile.

Le réacteur représenté ci-dessous est en silice. Le gaz y pénètre après passage dans un serpentin de préchauffage, afin que, dans les essais en régime dynamique, il soit à la température de l'expérience avant sa rencontre avec l'échantillon.



Une gaine en silice permet d'introduire un thermocouple, et de mesurer la température à proximité immédiate de l'échantillon.

L'échantillon est suspendu au ressort par un fil de platine se terminant par un crochet en acier inoxydable. Les équipages de suspension entièrement en silice ou entièrement en platine sont à proscrire, le calcium réagissant avec ces matériaux.

Le four est du type Chevenard-Joumier à régulation mécanique. Il est mobile, et peut donc être amené, en température, très rapidement autour du tube laboratoire. Il est monté en position verticale, et fermé à une extrêmité. Un manchon en acier réfractaire placé à l'intérieur du four y diminue le gradient de température. Celui-ci est négligeable dans une zone assez étendue pour que, compte tenu du déplacement et des dimensions de l'échantillon, la température de celui-ci puisse être considérée constante au cours d'une expérience. Un étalonnage a permis de constater que la stabilisation de la température est assurée à $\pm$ 1°C près dans le domaine de notre étude, c'est-à-dire jusqu'à 700°C.

Les températures sont mesurées à l'aide d'un couple thermoélectrique chromel-alumel.

b - le circuit de vide comprend :

- dans le circuit primaire : une pompe à palettes à deux étages en communication avec le circuit secondaire, et aussi directement avec le corps de la thermobalance.

- dans le circuit secondaire : une enceinte de prévide, une pompe à diffusion à vapeur de mercure, un piège à air liquide, et une jauge de Mac-Léod permettant d'effectuer des mesures de pression jusqu'à 10^{-5} mm de Hg.

c - le circuit des gaz comprend pour les essais en régime dynamique :

- un ensemble de régulation et de contrôle du débit gazeux c'est-à-dire une soupape à phtalate de butyle, une perte de charge réglable,et un barboteur à acide sulfurique.

- un ensemble de purification c'est-à-dire une série de colonnes desséchantes, un piège cryogénique,et éventuellement un four à cuivre.

- un ensemble de ballons de stockage.

Pour les essais de nitruration en statique l'ensemble de génération d'azote estdirectement relié aux ballons de stockage.

1 - J.W. Mac Bain et A.M. Bakr : J. Amér. chem. soc. 48 (1926) 693

2 - P. Belin : Thèse Paris (1958)

3 - F.M. Ernsberger : Rev. Sci. Instr. 24 (1953) 998

RESULTATS NUMERIQUES

I - OXYDATION

1.1. Echantillons polis non sublimés avant oxydation

- régime linéaire final

Température °C	560	571	600	622	645
Température °K	833	844	873	895	918
$\frac{1}{T} \times 10^3$	1,200	1,184	1,145	1,117	1,089
Vitesse : k_1 $\mu g/cm^2/h$	625	780	1 100	1 550	2 020
$\log_{10} k_1$	2,795	2,892	3,041	3,190	3,305

1.2. Echantillons polis puis sublimés avant oxydation

- régime linéaire final :

échantillons polis au carbure de silicium ou à l'émeri

Température °C	562	600	610	625	635	655
Température °K	835	873	883	898	908	928
$\frac{1}{T} \times 10^3$	1,197	1,145	1,132	1,113	1,101	1,077
Vitesse k_1 $\mu g/cm^2/h$	318	545	630	797	870	1 100
$\log_{10} k_1$	2,502	2,735	2,799	2,901	2,939	3,041

- régime pseudolinéaire

a - Echantillons polis au carbure de silicium

Température °C	600	610	625	635	655
Température °K	873	883	898	908	928
$\frac{1}{T} \times 10^3$	1,145	1,132	1,113	1,101	1,077
Vitesse k_1 $\mu g/cm^2/h$	9,7	11	14	16	21
$\log_{10} k_1$	0,986	1,041	1,146	1,204	1,320

b - Echantillons polis à l'émeri

Température °C	590	605	620	635	645
Température °K	863	878	893	908	918
$\frac{1}{T} \times 10^3$	1,158	1,139	1,120	1,101	1,090
Vitesse k_1 $\mu g/cm^2/h$	3	4	4,4	6	6,2
$\log_{10} k_1$	0,477	0,602	0,643	0,778	0,792

1.3. Influence de la pression d'oxygène sur le régime linéaire final

a - Echantillons polis non sublimés avant oxydation

Polissage au carbure de silicium ou à l'émeri

Pression mm Hg		745	300	200	150	100	50
Vitesse en $\mu g/cm^2/h$	560°C	640	-	-	635	490	130
	600°C	1100	1050	1030	950	510	182
	655°C	2190	1900	-	1200	800	400

b - Echantillons polis sublimés avant oxydation à 655°C

Pression mm Hg	745	300	200	150	100	50
Vitesse $\mu g/cm^2/h$	1.100	910	720	580	420	80

II - NITRURATION

1.1. Echantillons polis puis sublimés avant nitruration

- régime parabolique

Température °C	600	622	633	645
Température °K	873	895	908	918
$\frac{1}{T} \times 10^3$	1,145	1,117	1,101	1,089
Vitesse k_P $(mg/cm^2)^2/h$	0,012	0,160	0,510	1,120
$\log_{10} k_P$	$\bar{2}$,079	$\bar{1}$,204	$\bar{1}$,707	0,049

- régime linéaire

Température °C	655	675	695	710
Température °K	928	958	968	983
$\frac{1}{T} \times 10^3$	1,077	1,054	1,033	1,017
Vitesse k_1 $mg/cm^2/h$	1,160	2,130	3,000	4 450
$\log_{10} k_1$	0,064	0,328	0,477	0,648

1.2. Influence de la pression d'azote sur le régime linéaire.

Echantillons polis puis sublimés avant nitruration.

à 655°C

Pression cmn Hg	745	500	300	150	50
Vitesse $mg/cm^2/h$	1,160	1,040	0,880	0,820	0,700

III - OXYDATION PAR L'AIR

pour échantillons polis puis sublimés avant oxydation

Température °C	600	635	655	675
Température °K				
Vitesse k_P $\mu g/cm^2/h$	1 230	3 000	395 000	9 000
$\log_{10} k_P$	3,089	3,477	3,596	3,959

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

(1)	G. TAMMANN	Z. Anorg. Allg. Chemie 111 (1920) 78
(2)	N.B. PILLING R.F. BEDWORTH	J. Inst. Metals 29 (1923) 523
(3)	K. HAUFFE	"Oxydation von Metallen und Metallegierungen" - Springer - Berlin - (1956) p.4
	U.R. EVANS	"Corrosion and Oxidation of Metals" Arnold-Londre (1960) p. 819
	J. BENARD	"L'oxydation des métaux" Gauthier-Villars-Paris (1961) tome 1 p. 115-187
(4)	N.F. MOTT M.J. LITTLETON	Trans. Farad. Soc. 34 (1938) 485
	N.F. MOTT	Trans. Farad. Soc. 36 (1940) 472
(5)	U.R. EVANS	Nature 957 (1946) 732 et J. Electrochem. Soc. 91 (1947) 163
(6)	H.H. UHLIG	Acta Met. 4 (1956) 541
(7)	T.P. HOAR	J. Chim. Phys. 53 (1956) 826
(8)	N.F. MOTT, N. CABRERA	Rep. Prog. Phys. 12 (1949) 163
(9)	K. HAUFFE, B. ILSCHNER	Z. Elektrochem. Ber. Busenges Physik.Chem. 58 (1954) p. 467
(10)	E.A. GULBRANSEN	Ann. N.Y. Acad. Sc. 58 (1954) 830
(11)	T. HURLEN	Acta Chem. Scand. 13 (1959) 695
(12)	S. GLASSTONE, K.J. LAIDLER, H. EYRING	"Théory of rate Processes"-Mc Graw-Hill New York (1941)
(13)	C. WAGNER	Physik.Chem. (B) 21 (1933) 25 Z. Angew. Chem. 49 (1936) 737
(14)	J.Z. FRENKEL	Z. Physik 35 (1926) 652
(15)	C. WAGNER, SCHOTTKY	Z. Phys. Chem. (B) 11 (1930) 163

	W. SCHOTTKY	Z. Phys. Chem. (B) 29 (1935) 335
	C. WAGNER	Z. Phys. Chem. (B) 22 (1933) 181
(16)	C. WAGNER	J. Chem. Phys. 18 (1950) 02
(17)	K HAUFFE	Ann. Physik. 8 (1950) 201 Ergeb. Exakt. Naturwiss 25 (1951) 193
(18)	J. BENARD	"L'oxydation des métaux"-Gauthier Villars-Paris (1962) tome 1 p.190
(19)	P. KOFSTAD,H. KJÖLLESDAL	Trans. A.I.M.E. 921 (1961) 285
(20)	P. KOFSTAD	J. Institute of Metals 90 (1961-62) 253
(21)	Y. ADDA	Thèse Paris 1955
(22)	E.A. GULBRANSEN	Trans. Electrochem. Soc. 87 (1946)589
(23)	F. TROMBE, M. FOËX	Ann. Chimie 18 (1943) 97
(24)	M. MATHIS	Bull. Soc. Chim. (1951) 443
(25)	W.M. ALBRECHT et coll.	Trans. A.I.M.E. 221 (1961) 110
(26)	J. STRINGER	J. Electrochem. Soc.112 (1965) 1083
(27)	J.W. MAC BAIN, AM. BAKR	J. Amer. Chem. Soc.48 (1926) 693
(28)	C.N. HINSHELWOOD	Proc. Roy. Soc. 102 (1922) 318
	A. PORTEVIN, E. PRETET, J. JOLIVET	Rev. Métall. 31 (1934) 101
	U.B. THOMAS, W.E. CAMPBELL	Trans. Electrochem.Soc.91 (1947) 623
	O. KUBASCHEWSKI, A. SCHNEIDER	J. Inst. Métals 75 (1943) 403
(29)	G. CHAUDRON, J. HERENGUEL	Comptes Rendus 193 (1931) 771 ibid. 195 (1932) 1272
(30)	G. BRAUER	"Handbuch der Präparative Anorganishem Chemie" -Enke - Stuttgart - 1960. Tome I p.411
(31)	P.E. DOUGLAS	Proc. Roy. Soc. 67 B (1954) 783
(32)	S.G. GREGG, W.B. JEPSON	J. Inst.Metals 87 (1958-59) 187
(33)	J. BENARD, P. LACOMBE, J.CHAUDRON	"Journées des états de surfaces" Paris (1945) 73
(34)	T.E. LEONTIS, F.N. RHINES	Trans. A.I.M.E. 166 (1946) 712
(35)	D. CUBICCIOTTI	J. Am. Chem. Soc 74 (1952) 557
(36)	M.S. CHANDRASEKHARAIAH, J.L. MARGRAVE	J. Electrochem. Soc. 108 (1961) 1008
	et M.S. CHANDRASEKHARAIAH	Thèse-University of Wisonsin (1959)
(37)	S.J. GREGG, W.B. JEPSON	J. Chem. Soc. (1960) 712
(38)	R.S. MIKHAEL, W.K. GOUDA	J. Appl. Chem. 10 (1960) 384
(39)	P. BELIN	Comptes Rendus 258 (1964) 4715
(40)	G.I. FINCH, A.G. QUARREL	Proc. Roy. Soc. 141 (A) (1933) 398

(41) D.W. PASKLEY — Advances in Physics (1956) 173
(42) N.K. SHISHAKOV — Zhir. Fiz. Khim. 266 (1952) 357
(43) R. FAIVRE — Thèse-Paris (1943)
(44) J. LORIERS — Comptes Rendus 231 (1950) 522
(45) C. WAGNER, W.W. WEBB, J.I. NORTON — J. Electrochem. Soc. 103 (1956) 107
(46) E.N. HAYCOCK — J. Electrochem. Soc. 106 (1959) 771
(47) W. FEITKNECHT — Z. Elektrochemie 35 (1929) 142
et ibid. 36 (1930) 16
(48) E.A. GULBRANSEN, K.F. ANDREWS — J. Electrochem. Soc. 58 (1951) 241
(49) F.J. WILKINS — Z. Elektrochemie 35 (1929) 500
(50) J. BENARD, G. VALENSI — "L'oxydation des métaux" Gauthiers-Villars-Paris (1962) tome 1 p. 196
(51) J. PAIDASSI — Revue Métal. 54 (1957) 569
(52) G. ERWIN, T.L. MAC KAY — J. Nucléar Matérials 12 (1964) 30
(53) J.J. STOBBS — J. Electrochem. Soc. 112 (1965) 916
(54) U.R. EVANS — Trans. Electrochem. Soc. 91 (1947) 547
(55) J. BESSON — Journal de Chimie Physique 61 (1964) 1018
ibid. 62 (1965) 937
ibid. 63 (1966) 1049
(56) W.J. MOORE, J.K. LEE — Trans. Faraday. Soc. 47 (1951) 501
(57) R.C. PETERSON, W.M. FASSEL — Journal of Metals (1954) 1038
(58) H. MOISSAN — Bull. Soc. Chim. 3 (1899) 881
(59) H. MOISSAN — Comptes Rendus 127 (1898) 497
(60) H. MOISSAN — Ann. Chimie 18 (1899) 289
(61) SIEWERT, BRANDT — Z. Angew. Chemie 29 (1916) 402
(62) F.W. DAFERT, R. MIKLAUZ — Monatshefte 34 (1913) 1685
(63) O. RUFF, H. HARTMANN — Z. Anorg. Chemie 121 (1922) 167
(64) O. RUFF — Z. Phys. Chemie 100 (1921) 419
(65) P. DUTOIT, A. SCHNORF — Comptes Rendus 187 (1928) 300
(66) KADLEC-FLECK — Thèse-Strasbourg (1929)
(67) P. REMY-GENNETE — Ann. Chimie 19/20 (1933) 402
(68) A. ANTROPOFF, E. GERMANN — Z. Phys. Chemie 137 (1933) 49
(69) A. ANTROPOFF, KRUGER — Z. Phys. Chemie 167 (1933) 49
(70) A. ANTROPOFF, H. KLINGEBIEL — Z. Phys. Chemie 167 (1933) 49
(71) E. FALK — Dissertation-Bonn (1929)

(72) H. FRANCK, B. BODEA — Z. Angew. Chemie 41 (1931) 379

(73) A. ANTROPOFF — Z. Elektroch. 38 (1932) 588

(74) A. ANTROPOFF — Z. Angew. Chemie 45 (1932) 49

(75) H.HARTMANN, J. FRÖHLICH — Z. Anorg. Chemie 218 (1934) 190

(76) P. GRANDADAM — Ann. Chimie 4 (1935) 83

(77) M. FROMONT — Thèse-Nancy (1967) et Revue de Chimie Minérale (à paraître)

(78) W. FRANKENBURGER — Z. Electrochem. 32 (1926) 481

(79) H. FRANCK, BREDIG, HOFFMANN — Naturwissenschaften 18 (1933) 230

(80) V. STACKELBERG, PAULUS — Angew. Chemie 46 (1933) 23

(81) Y. LAURENT, J. DAVID, J.LANG — Comptes Rendus 259 (1964) 1132

(82) J. AUBRY, M. FROMONT R.STREIFF — Comptes Rendus 262 C (1966) 1785

(83) J.V. CATHCART, J.J. CAMPBELL G.P. SMITH — J. Electrochem. Soc. 105 (1958) 442

(84) E.T. TURKDOGAN — J. Phys. Chem. 67 (1963) 1647

(85) U.R. EVANS — "The Corrosion and Oxidation of Métals" Arnold-Londre (1960) p.834

(86) H.N. TEREM — Rev. Fac. Sci. Univ. Istambul 16 A (1951) 81

(87) P. BELIN, J. FERRAN — Comptes Rendus 251 (1960) 2180

(88) R. DARRAS, J. PAÏDASSI F. LEROY — Comptes Rendus 255 (1962) 903

(89) Y. ADDA, J. PHILIBERT — "La diffusion dans les métaux" P.U.F. - Paris (1966)

(90) J.M. BEVAN, F.J. LINCOLN F.K. RICHARDSON — Aust. J. Chem. 19 (1966) 725

(91) O. KUBASCHEWSKI, E. EVANS — "La Thermochimie en Métallurgie" Gauthier-Villars-Paris (1964)

(92) J. BENARD, E. RINCK P. PASCAL — "Le Calcium" dans "Nouveau Traité de Chimie Minérale" Masson-Paris (19

(93) J.C. GILLES — Thèse-Paris (1965)

(94) J.P. GUERIET, P. LEHR — Revue de Métallurgie 62 (1965) 151

(95) D. MICHEL, M. PEREZ, Y. JORBA R. COLLONGUES — Comptes Rendus 263 C (1966) 1366

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION

METHODES D'ETUDES

1 - Appareillage 5
- principe des mesures cinétiques

2 - Produits utilisés 6

2.1. Calcium 6
2.2. Oxygène et mélanges azote-oxygène 7
2.3. Azote 7

3 - Conduite des essais cinétiques 8

3.1. préparation des échantillons 8
3.2. existence d'un film de préoxydation 10

L'OXYDATION

Introduction bibliographique 11

1 - Résultats expérimentaux 12

1.1. Influence du traitement de surface 12
- échantillons polis par abrasion 13
- échantillons polis puis sublimés 14
- remarque sur les travaux antérieurs 16

1.2. Etude cinétique de la réaction 17

- influence de la température 17
- influence de la pression 18

2 - Processus et mécanismes de la réaction 19
- existence d'un oxyde protecteur 19
- le régime cinétique "pseudo-linéaire" 20
- le régime linéaire final 29
- conclusion 36

LA NITRURATION

Introduction bibliographique 37

1 - Résultats expérimentaux 38

1.1. Influence du traitement de surface 39
1.2. Influence de la pureté de l'azote 41

- influence des traces d'eau 42
- influence des traces d'oxygène 43
- influence des traces d'ammoniac 43

1.3. Etude cinétique de la réaction 45

- influence de la température 45
- influence de la pression 47

1.4. Préparation de nitrure de calcium 48

2 - Processus et mécanismes de la réaction 48

- le régime parabolique de formation du nitrure quadratique 49

- le régime linéaire de formation du nitrure cubique 50

- conclusion 58

L'OXYDATION PAR L'AIR 59

Introduction

1 - Résultats expérimentaux 60

1.1. Oxydation par l'air 60

1.2. Oxydation par des mélanges oxygène azote de composition variable 62

1.3. Oxydation du nitrure de calcium 64

1.4. Comparaison avec l'oxydation et la nitruration 65

2 - Processus et mécanismes de la réaction 67

- étude cinétique 67
- formation d'une phase du type oxynitrure 69
- conclusion 72

CONCLUSION 74

ANNEXES I

- description de la thermobalance I
- résultats numériques VII

BIBLIOGRAPHIE

Monsieur Roland STREIFF, Assistant à la Faculté des Sciences.

Thèse : en vue de l'obtention du grade de Docteur ès-sciences physiques.

Titre : Etude de l'oxydation et de la nitruration du calcium.

Vu et approuvé

NANCY le 28 Mars 1967

Le Doyen de la Faculté
des Sciences de NANCY,

J. AUBRY

Vu et permis d'imprimer

NANCY le 30 mars 1967

Le Recteur
Président du Conseil
de l'Université

P. IMBS

DEUXIEME SUJET

Propositions données par la Faculté :

Revêtements protecteurs pour le niobium

Cet exemplaire est imprimé
à des fins particulières et ne
peut en aucun cas être vendu.

Achevé d'imprimer le 20 Avril 1967
à l'atelier de Documentation Universitaire
3, Rue Sellier, 3 NANCY

Dépot légal N° 301 Faculté des Sciences, Editeur
2ème trimestre 1967